

SYNTHESE UND REAKTIONEN
BORHALTIGER
TRIPHENYLPHOSPHONIUMYLIDE

von
Thomas Arenz
aus
Haßfurt

*Diss
Erlangen
1985*

1086 m / 8

SYNTHESE UND REAKTIONEN BORHALTIGER TRIPHENYLPHOSPHONIUMYLIDE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Thomas Arenz

aus

Haßfurt

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1985

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Prof. Dr. H.-J. Bestmann

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. H. Kisch

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans-Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für sein stets förderndes, großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die ständige Unterstützung durch wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse von 1-(Dicyclopentylboryl)propylidentriphenylphosphoran.

Mein Dank gilt ferner allen Institutsangehörigen, Mitarbeitern und Studenten, die mich bei dieser Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre tatkräftige Hilfe unterstützt haben. Besonders danken möchte ich den Herren Dr. W. Bauer, Dr. Th. Röder, W. Schätzke und Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme der zahlreichen Kernresonanzspektren, Herrn U. Kobold für die Ausführung der GC-MS-Analysen, Herrn Dr. A. Haag und Herrn J. Güntner für die Anfertigung der vielen Massenspektren und meinen Laborkollegen U. Kobold, D. Nunes, A. Wendler und K. Witzgall für das angenehme Arbeitsklima.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0011

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

FÜR ANNETTE

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Allgemeiner Teil	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Darstellung und Eigenschaften von Alkylidenphosphoranen	3
1.2.1. Der Säure-Base-Charakter von Phosphoniumsalzen bzw. Alkylidenphosphoranen; Darstellung von Phosphoniumsalzen	3
1.2.2. Die Umylidierung	4
1.2.3. Reaktionen von Alkylidenphosphoranen mit Halogenverbindungen	5
1.2.4. Heterosubstituierte Phosphorane	6
1.2.5. Generelle Überlegungen zur Reaktion von Organoboranen	8
1.2.6. Organoborate aus Phosphoranen und Boranen	10
1.3. Synthesen von borsubstituierten Triphenylphosphoranen	14
1.4. Die Stabilität von Phosphoniumyliden	16
1.5. Die Synthese von Halogenboranen	21
2. Spezieller Teil	23
2.1. Ein allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von Dialkylboryl-alkylidentriphenylphosphoranen. Die Umylidierung als Methode der Wahl.	23
2.2. Die spektroskopischen Eigenschaften der Ylide <u>53</u>	31
2.2.1. Die ^{31}P -NMR Spektren	31
2.2.2. Die ^{11}B -NMR Spektren	32
2.2.3. Die ^1H -NMR-Spektren	36
2.2.4. Die ^{13}C -NMR Spektren	39
2.2.5. Die Massenspektren	42
2.2.6. Röntgenstrukturanalyse von 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran <u>53d</u>	44

2.3.	Reaktionen von 1-(Dialkylboryl)älyliden-triphenylphosphoranen	46
2.3.1.	Umsetzungen mit Säuren	46
2.3.2.	Umsetzung von 1-(Dicyclopentylboryl)propyliden-triphenylphosphoran mit Wasser	54
2.3.3.	Ein allgemeines Reaktionsschema für die Ylide <u>53</u>	56
2.3.4.	Die Wahl des geeigneten Anions zur Synthese borhaltiger Phosphoniumsalze	58
2.3.4.1.	Umsetzung mit Tetrafluorborwasserstoffsäure	58
2.3.4.2.	Umsetzung der Phosphorane mit Trifluormethansulfonsäure	59
2.3.5.	Reaktionen mit Alkoholen. Deborylierung plus Wittig-Reaktion	62
2.3.6.	Reaktion von 1-(Dialkylboryl)älylidetriphenylphosphoranen mit Säurechloriden	68
2.3.7.	Reaktion mit Älylhalogeniden	70
2.3.8.	Reaktion der Phosphorane mit Halogen	79
2.3.9.	Die Synthese von Älenylbromiden aus Dibromälyltriphenylphosphoniumbromiden	86
2.3.10.	Diskussion der Stereochemie	94
2.3.11.	Beobachtungen bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen	98
2.4.	Reaktionen von Älylidetriphenylphosphoranen mit Monoälyldihalogenboranen	106
2.4.1.	Addukte aus Älylidetriphenylphosphoranen und Monoälyldihalogenboranen	106
2.4.1.1.	Die spektroskopischen Daten der Addukte	108
2.4.1.2.	Die Reduktion der Addukte <u>176</u> mit Lithiumaluminiumhydrid	112
2.4.1.3.	Versuche zur Synthese borhaltiger, kumulierter Älylidetriphenylphosphorane	115
2.4.2.	Die Synthese von Bis-(älylidetriphenylphosphoran-yl)monoälyl(amino)boranen	118
2.4.2.1.	Aus Yliden und Dichlormonoälyl(amino)boranen durch Umylidierung. Weg A.	119

2.4.2.2.	Aus den Addukten und Alkylidentriphenylphosphoranen durch Umylidierung. Weg B.	119
2.4.2.3.	Die spektroskopischen Eigenschaften der Bis-(alkylidentriphenylphosphoran-yl)-monoalkylborane	124
2.4.2.4.	Umsetzung von <u>183a</u> mit HCl und <u>183d</u> mit p-Methoxybenzaldehyd	127
2.4.3.	1-(1.1,5.5 Tetramethylpiperidyl-chlor-boryl)-alkylidentriphenylphosphorane. Der Nachweis der Zwischenstufe bei der Synthese der Bis-(alkylidentriphenylphosphoran-yl)-monoalkyl(amino)borane.	128
2.4.3.1.	Die spektroskopischen Daten der 1-(1.1,5.5 Tetramethylpiperidyl-chlor-boryl)alkylidentriphenylphosphorane	130
2.5.	Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Basen und Elektrophilen. Versuche zur Synthese von Boranylalkylidentriphenylphosphoranen. Versuche zur Strukturauflärung.	133
2.5.1.	Versuch der Dehydrierung von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Butyllithium und Alkylhalogeniden zu 1-Boranyltriphenylphosphoranen	133
2.5.2.	Reaktion von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Butyllithium	137
2.5.3.	Reaktion von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Triphenylchlormethan	139
2.5.4.	Desilylierung von Addukten aus 1-Trimethylsilylalkylden-triphenylphosphoranen und Boran	142
2.5.5.	Diskussion der Ergebnisse	146
2.6.	Ausblick	147
3.	Experimenteller Teil	151
3.1.	Vorbemerkungen	151
3.2.	Darstellung der Phosphoniumsalze	153
3.3.	Alkylidentriphenylphosphorane nach der Natriumamid-Methode	154

	Seite
3.4.	Synthese des BCl_3 Dimethylsulfid Komplex 154
3.5.	Synthese des Monochlorboran Dimethylsulfid Komplex 155
3.6.	Synthese der Dialkylchlorborane 155
3.7.	Synthese der 1-(Dialkylboryl)alkyliden- triphenylphosphorane 157
3.8.	Umkehrung der Bildungsreaktion durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff 163
3.9.	Reaktion von 1-(Dicyclopentylboryl)propyliden- triphenylphosphoran mit Wasser 165
3.10.	Umsetzung mit HBF_4 ; Triphenylethylphosphonium- tetrafluoroborat 165
3.11.	Dialkylboryl-alkyltriphenylphosphonium- trifluormethansulfonate 166
3.12.	Reaktion der Dicyclopentylborylalkylidentriphenyl- phosphorane mit Methanol 168
3.13.	Umsetzung mit Säurechloriden 171
3.14.	Reaktion mit Alkylhalogeniden 173
3.15.	Darstellung der 1.1-Dibromalkyl-triphenyl- phosphoniumbromide 175
3.16.	Alkenylbromide aus 1.1-Dialkyl-triphenyl- phosphoniumbromiden 179
3.17.	Umsetzung mit Carbonylverbindungen 182
3.18.	Synthese der Dichloralkylborane 184
3.19.	Triphenylalkylphosphoniumdichlormonoalkylborate 185
3.20.	Monoalkylboran-Triphenylphosphoran-Addukte 189
3.21.	Synthese der Bis-(Alkylidentriphenylphosphoran- yl)-alkyl(amino)borane 191
3.22.	1-(1.1,5.5 Tetramethylpiperidino-chlor-boryl)- alkylidentriphenylphosphorane 195
3.23.	Synthese der Alkylidentriphenylphosphoranborane 197
3.24.	Synthese von 1-(Trimethylsilyl)alkyliden- triphenylphosphoranboranen 198
3.25.	Desilylierung von 1-(Trimethylsilyl)alkyliden- triphenylphosphoran 199
3.26.	Propylidentriphenylphosphoranmonobromboran 199
4.	Zusammenfassung 201
5.	Literaturverzeichnis 213

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einleitung

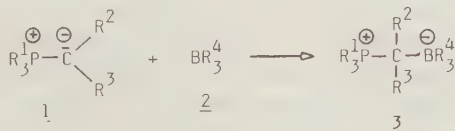
Die Entdeckung der Carbonylolefinierung unter Anwendung eines Alkylidenphosphorans im Jahr 1953 durch Georg Wittig ¹⁾ und seinem Mitarbeiter G. Geissler führte auf dem Gebiet der phosphororganischen Chemie, insbesondere der Phosphorylide, zu einer stürmischen Entwicklung.

In der organischen Synthese sind Phosphorylide als Bausteine zur C-C Verknüpfung nicht mehr wegzudenken ²⁾.

Auch nach über 30 Jahren Phosphorylidchemie werden immer wieder neue, synthetisch vielversprechende Verbindungen gefunden, und das synthetische Potential dieser Verbindungsklasse scheint noch keineswegs ausgeschöpft zu sein.

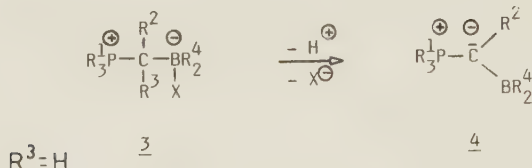
Parallel dazu sind, als Folge der Entdeckung der Hydroborierung, die Synthese und Reaktionen von Organoboranen vor allem im Arbeitskreis von H.C. Brown systematisch untersucht worden ³⁾.

Daraus resultieren eine Vielzahl von Reaktionen, die inzwischen zum festen Bestandteil des präparativ arbeitenden organischen Chemikers gehören. Nach wie vor befindet sich die Chemie der Organoborane in einer Phase der fruchtbaren Fortentwicklung. Während bei den Phosphoryliden 1 deren Basizität reaktionsbestimmend ist, ist dies bei den Organoboranen 2 deren Eigenschaft als Lewissäure. Diese entgegengesetzten Eigenschaften beider Stoffklassen sind in zahlreichen Säure-Base-Reaktionen unter Ausbildung einfacher Additionsverbindungen 3 ausgenutzt worden.

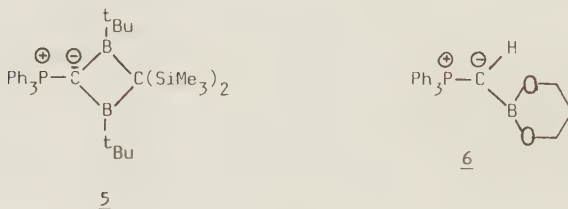


Wählt man einen der Reste R^2 oder R^3 am Phosphoran 1 gleich H, so sollte dieses H-Atom aufgrund des benachbarten Phosphors acid genug sein, um mit entsprechend reaktiven Basen in einer Säure-Base-Reaktion entfernt zu werden. Substituiert man das Boratom gleichzeitig durch einen Rest R^4 so, daß dieser leicht

abgespalten werden kann, so müßten auf diesem Weg borsubstituierte Phosphorylide 4 zugänglich sein.



In der Literatur wurden bisher nur zwei Verbindungen dieses neuen Ylid-Typs beschrieben. Das im Arbeitskreis von A. Bernd ⁴⁾ synthetisierte Borylid 5 wurde durch seine spektroskopischen Eigenschaften und eine chemische Reaktion eindeutig charakterisiert, während das von Matteson ⁵⁾ dargestellte Ylid 6 nur indirekt durch chemische Umsetzung bewiesen, aber nicht als Substanz isoliert und charakterisiert wurde.

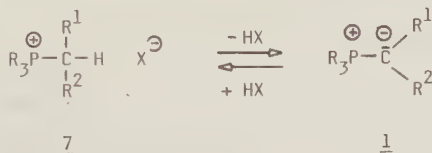


In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, einen generellen Syntheseweg zu den in präparativer Hinsicht interessant erscheinenden Phosphoranen 4 zu finden. Ferner sollte durch die größere Breite von Umsetzungen mit dem borsubstituierten Ylid 4 das Reaktionsverhalten untersucht und nach eventuellen Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese gesucht werden.

1.2. Darstellung und Eigenschaften von Alkylidenphosphoranen ⁶⁾

1.2.1. Der Säure-Base-Charakter von Phosphoniumsalzen bzw. Alkyliden-phosphoranen; Darstellung von Phosphoranen und Phosphoniumsalzen

Läßt man geeignete Basen auf Phosphoniumsalze 7 mit α -ständigem H-Atom einwirken, so entstehen daraus durch Deprotonierung unter Abspaltung von HX die entsprechenden Alkylidenphosphorane 1.



Diese könnten ihrerseits wieder HX anlagern und dabei die Phosphoniumsalze 7 zurückbilden. Salz und Phosphoran bilden demnach ein Säure-Base-Paar im Sinne Brönsteds, wobei das Salz als Brönsted Säure und das Ylid als die dazu korrespondierende Base aufzufassen ist. Die Säure-Base-Stärke der Phosphoniumsalze 7 und der Phosphorane 1 wird entscheidend von den Eigenschaften der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 beeinflusst. Induktiv oder mesomer elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Salzes 7 und schwächen die Basizität des Ylids 1.

Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung der Alkylidenphosphorane 1 dürfte das gebräuchlichste Verfahren die Deprotonierung eines Phosphoniumsalzes 7 sein. Die Salze ihrerseits werden meist durch nucleophile Substitution aus einem Alkylhalogenid und einem Phosphan hergestellt:

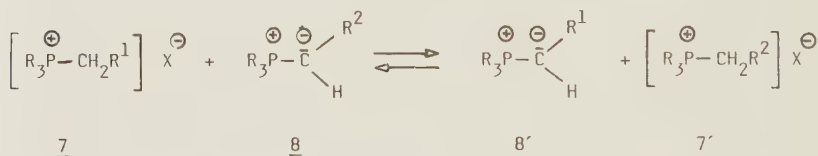


Während die Umsetzung eines primären Halogenids mit dem Phosphoran ohne Probleme verläuft, ergeben sich bei der Reaktion sekundärer Halogenide meist größere Schwierigkeiten. Sie sind reak-

tionsträger und liefern trotz oft drastischer Reaktionsbedingungen nur unbefriedigende Ausbeuten an Phosphoniumsalzen. Außerdem treten in Konkurrenz zur erwünschten Substitution oft unerwünschte Eliminierungsreaktionen auf, so daß als Ergebnis ein oft nur schwer auftrennbares Produktgemisch isomerer Phosphoniumsalze auftritt.

1.2.2. Die Umylidierung ⁷⁾

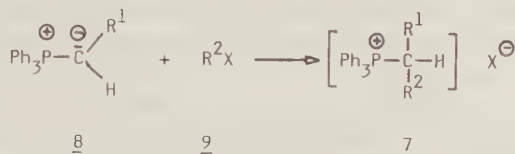
Da sich Phosphoniumsalz und Phosphoran als Säure-Base-Paar verhalten, und die Reste R^1 und R^2 die Stärke dieser Säuren und Basen beeinflussen, stellt sich zwischen einem Phosphoran 8 und einem Phosphoniumsalz 7 in Abhängigkeit der Substituenten ein Gleichgewicht ein (6):



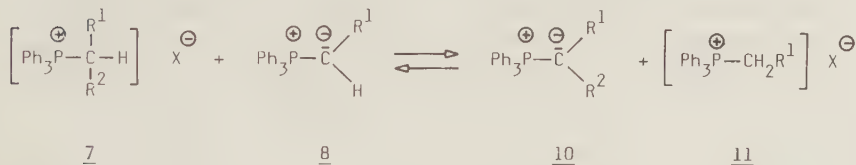
Ist die Acidität der beiden Phosphoniumsalze 7 und 7' und die Basizität der beiden Phosphorane 8 und 8' voneinander verschieden, so bildet sich im Gleichgewicht jeweils das am wenigsten acide Phosphoniumsalz und das am wenigsten basische Phosphoran. Diese Reaktion zwischen Phosphoniumsalz und Phosphoran wird als Umylidierung bezeichnet. Sie spielt bei der Umsetzung von Phosphoranen mit Halogenverbindungen eine wichtige Rolle.

1.2.3. Reaktionen von Alkylidenphosphoranen mit Halogen- verbindungen

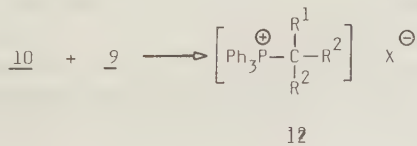
Alkylidenphosphorane 8 reagieren aufgrund ihres nucleophilen Charakters am α -C-Atom mit Halogenverbindungen 9 zu Phosphoniumsalzen 7 8).



Trägt das entstandene Phosphoniumsalz 7 noch mindestens ein H-Atom in der α -Stellung zum Phosphor, so kann 7 als Brönsted-Säure von einem weiteren Mol Phosphoran 8 als Base unter Umylidierung zum Ylid 10 deprotoniert werden.



Voraussetzung ist, daß aufgrund induktiver und/oder mesomerer Effekte das Phosphoniumsalz 7 eine stärkere Säure ist als das Salz 11, und daß umgekehrt das Ylid 8 eine stärkere Base darstellt als das Ylid 10. Ist der Unterschied groß, kommt es wegen der eindeutigen Gleichgewichtslage zu einer vollständigen Umylidierung unter Bildung von 10 und 11. Prinzipiell könnte nun auch 10 wieder mit dem Halogenid 9 zu einem Phosphoniumsalz 12 reagieren.



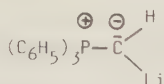
Diese, den Reaktionsverlauf komplizierende Nebenreaktion, stellt aber in den meisten Fällen kein Problem dar. Mit der zusätzlichen Substitution des H-Atoms des Ylids 8 zum Ylid 10 ist oft eine Abnahme der Nucleophilie am α -C-Atom verbunden. Solange noch unreaktiertes Phosphoran 8 vorhanden ist, wird das Halogenid 9 immer schneller mit der reaktiven Base 8 abreagieren als mit der schwächeren Base 10. Setzt man also zwei Äquivalente 8 mit einem Äquivalent 9 um, und hält so die reaktivere Base stets im Überschuß, erhält man stets gleiche Mengen 10 und 11. Schwierigkeiten treten jedoch dann auf, wenn sich die Aciditäten der Salze 7 und 11 bzw. die Basizitäten der Phosphorane 8 und 10 nur wenig voneinander unterscheiden ⁹⁾. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn sowohl R^1 und R^2 Alkylreste sind. Das Reaktionsgleichgewicht liegt dann nicht mehr eindeutig auf der Seite von 10 und 11 sondern beide Salze und beide Ylide stehen miteinander im Gleichgewicht. Da beide Ylide vergleichbare Nucleophilie aufweisen, kann sich 9 sowohl mit 8 als auch mit 10 weiter umsetzen und es entsteht das Phosphoniumsalz 12.
Noch komplizierter werden diese Alkylierungsreaktionen unter Einbeziehung der Umylidierung, wenn man als Ylid 8 ein Methylenphosphoran einsetzt ($R^1=H$).

1.2.4. Heterosubstituierte Phosphorane

Über den Austausch des Wasserstoffatoms in Triphenylphosphoniumyriden auf dem Weg der Umylidierung durch Reaktionen mit Halogenverbindungen ganz allgemein läßt sich das Ylidgerüst strukturell sehr vielseitig modifizieren. Bisher wurden diese Reaktionen jedoch nur mit Halogeniden durchgeführt, die Elemente der Hauptgruppen 4-7 des Periodensystems enthielten ^{2, 10)}, oder mit Übergangsmetallhalogeniden, bei denen, unter Ausbildung der entsprechenden Komplexe Phosphorylide als Liganden an das Metallzentrum koordiniert wurden ¹¹⁾.

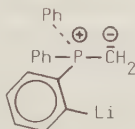
Man kann jedoch auch erwarten, daß Ylide, bei denen ein Element der ersten bis dritten Hauptgruppe mit dem carbanionischen Zen-

trum verbunden ist, darstellbar sind. Rechnungen bestätigen, daß diese Ylide sogar stabiler als die Ausgangsylide 8 sind ¹²⁾. Von dieser Substanzklasse der Ylide mit Elementen der 1.-3. Hauptgruppe als Substituenten sind bisher nur wenige Vertreter bekannt. Sie wurden alle auf einem anderen Weg als dem Weg der Umylidierung dargestellt. Als ein Beispiel für Ylide mit Substituenten der 1. Hauptgruppe wurde das α -Lithio-Methylenphosphoran 13 1979 im Arbeitskreis von E.J. Corey durch Deprotonierung von Methylenphosphoran mit tert.-Butyllithium synthetisiert ¹³⁾.



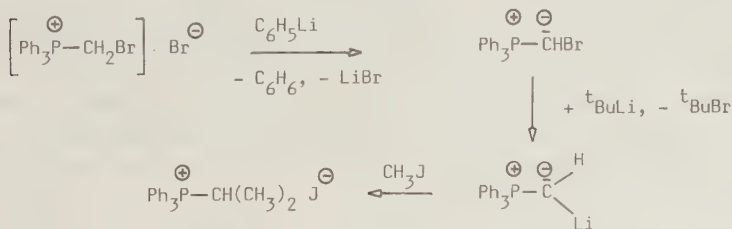
13

Arbeiten aus dem Arbeitskreis Schlossers ¹⁴⁾ widerlegen jedoch die Synthese von 13 auf dem von Corey vorgeschlagenen Weg, und beweisen, daß auf diese Weise das (Ortho-lithio-phenyl)-diphenylmethylenphosphoran 14 entsteht.



14

In diesem Arbeitskreis wurde 13 ausgehend vom Brommethyltriphenylphosphoniumbromid durch Deprotonierung mittels Phenyllithium als Base und nachfolgenden Metall-Halgenaustausch mit tert.-Butyllithium dargestellt und sowohl spektroskopisch bei tiefer Temperatur als auch auf chemischem Weg charakterisiert.

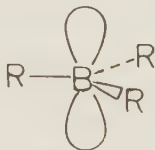


13

Phosphorane mit Elementen der 2. Hauptgruppe als Substituenten am carbanionischen C-Atom sind bis jetzt unbekannt. Von den Yliden, die Elemente der 3. Hauptgruppe als Substituenten enthalten, wurden bisher nur die beiden Phosphorane 5 und 6 auf unterschiedlichem Weg synthetisiert, nicht jedoch auf dem Weg der Umylidierung. Ein Syntheseweg, der einen allgemeinen Zugang zu dieser Klasse von Yliden ermöglicht, ist bisher unbekannt.

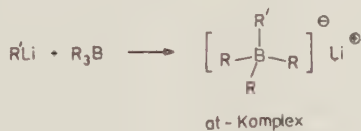
1.2.5. Generelle Überlegungen zur Reaktion von Organoboranen

Mit seiner Elektronennegativität von 2.0 ¹⁵⁾ liegt Bor in der Nähe des Wertes für Kohlenstoff mit 2.5. Unter Anwendung einer von Pauling aufgestellten empirischen Gleichung ¹⁶⁾, die die Korrelation der Ionisierung einer Bindung zwischen zwei Elementen mit dem Unterschied ihrer Elektronennegativität erlaubt, besitzen Bor-Kohlenstoff-Bindungen zu etwa 90 % kovalenten und nur zu 10 % ionischen Charakter. Die geringe Ionisierung und die relativ kurze Bindungslänge der B-C-Bindung machen Organoborane relativ inert gegenüber einem elektrophilen Angriff. Umgekehrt macht die Präsenz und die relativ leichte Verfügbarkeit des leeren p-Orbitals des Bor mit seinem Elektronensextett als Element der 3. Hauptgruppe Borane elektrophil bzw. lewisauer.

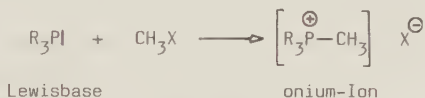


Sie zeigen demnach eine hohe Affinität gegenüber einem nucleophilen Angriff auf das Borzentrum unter Aufweitung ihrer Valenz und erreichen so ein Elektronenoktett. Organoborane reagieren leicht und schnell mit einer Vielzahl neutraler Lewisbasen oder negativ geladener nucleophiler Ionen unter Ausbildung der entsprechenden Komplexe. So bilden Borane mit zahlreichen Aminen,

Sulfiden, Phosphanen und einigen Äthern (z.B. THF) in Abhängigkeit von der Stärke des Elektronendonors mehr oder weniger stabile 1:1 Komplexe. Durch Reaktion mit negativ geladenen Basen entstehen die sogenannten at-Komplexe ¹⁷⁾ oder Organoborate ¹⁸⁾, negativ geladene Ionen, in denen das Zentralatom eine höhere Valenz besitzt als zunächst aus der Stellung im Periodensystem folgt.

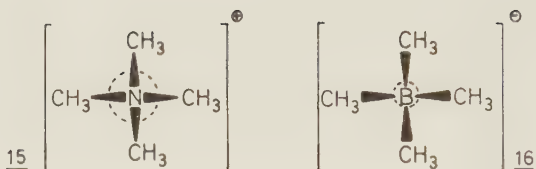


Diese at-Komplexe bilden das Gegenstück zu den onium-Komplexen oder onium-Ionen, die entstehen, wenn Lewisbasen ihre Valenz ausweiten.



Die zueinander komplementären at- und onium-Ionen zeigen aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladungsverhältnisse am Zentralatom auch entgegengesetztes Bindungsverhalten. Wegen des vom Zentralatom ausgehenden induktiven Effekts sind im onium-Ion alle Liganden kationisch gelockert, da die Bindungselektronen vom Zentralatom als dem Ort der positiven Ladung in Richtung desselben gezogen werden.

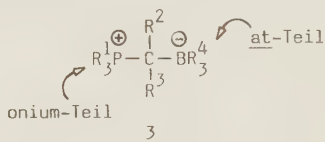
Umgekehrt sind im at-Komplex, durch induktive Effekte, ausgehend vom Zentralatom als dem Ort der negativen Ladung, alle Liganden anionisch gelockert. Die negative Ladung bewirkt einen Elektrendruck in Richtung der Liganden und demzufolge eine Bindungsaufweitung. Die Keile in 15 und 16 symbolisieren die jeweils wirksamen Elektronendichten.



Die mit zunehmender Entfernung vom Ladungszentrum rasch abnehmenden induktiven Effekte sind in der Nachbarschaft noch stark genug, um im onium-Ion die Wasserstoffe in der α und β -Position kationisch bzw. acid und im at-Komplex Liganden sowie α - und β -Wasserstoffe anionisch oder hydridisch zu machen.

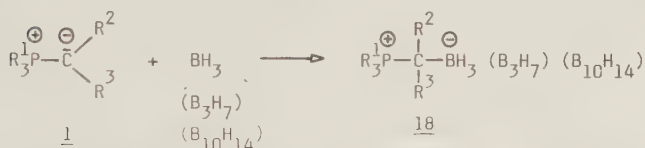
1.2.6. Organoborate aus Phosphoranen und Boranen

Phosphorane reagieren wegen ihres starken carbanionischen Charakters als Lewisbasen bereitwillig mit den lewis-sauren Organoboranen. Sie bilden so zwitterionische Organoborate, innere Salze, die onium- und at-Struktur in einem Molekül vereinen 3.

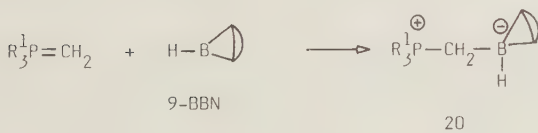
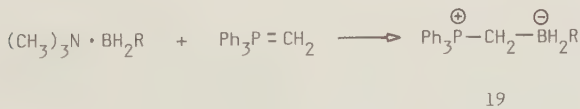


Wie die Komplexe aus Basen und Boranen treten auch die zwitterionischen Organoborate nach außen hin als Neutalmoleküle auf. Positive und negative Ladung sind jedoch bei den betainartig aufgebauten Verbindungen durch mindestens ein C-Atom getrennt. Es handelt sich um intramolekular neutralisierte Organoborate oder at-onium-Komplexe. Diese Verbindungsklasse umfaßt Organoborate verschiedenster Struktur mit jeweils tetrakoordiniertem Bor, und ist nicht auf Verbindungen mit Phosphor als Heteroatom beschränkt (O, S, N, Metalle).

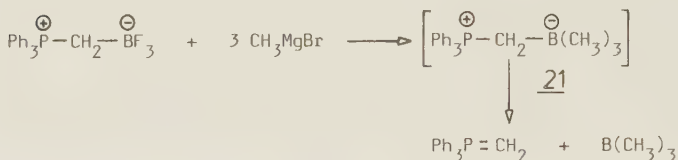
Bekannt sind Organoborate aus Phosphoranen und Boranen mit 4 B-C-Bindungen sowie solche, die außer der B-C-Bindung oder an deren Stelle Hydro-, Halogen- oder Oxy-Reste am Bor tragen ¹⁹⁾. Allerdings sind hinsichtlich der Stabilität der Betaine bei der Variation der Reste R¹ am Phosphor und R⁴ am Bor Einschränkungen zu machen. Zu den stabilen Verbindungen dieser Substanzklasse gehören die Additionsverbindungen aus Phosphoranen 1 und Boran ²⁰⁾, Triboran ²¹⁾ und Dekarboran ²²⁾ (13).



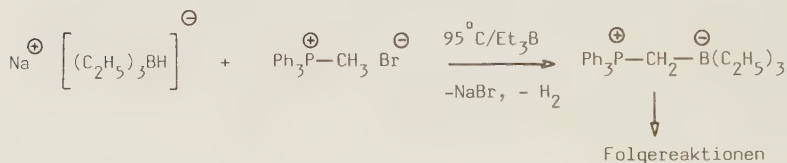
Über stabile at-onium-Komplexe mit Organodihydroboranen 19 ²³⁾ und Diorganohydroboranen 20 ²⁴⁾ wird in der Literatur berichtet. Im Falle der Diorganohydroborane beschränkt sich der Diorgano-Rest bisher nur auf die Verwendung von 9-BBN. Verbindungen mit zwei separaten Alkylresten wurden bisher nicht veröffentlicht, so daß generell über die Stabilität von Betainen oder Addukten aus Yliden und Diorganohydroboranen keine sichere Aussage getroffen werden kann.



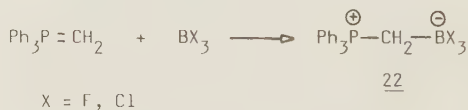
Im Gegensatz dazu sind at-onium Komplexe aus Phosphoranen und Triorganoboranen oft instabile Verbindungen und können nicht isoliert werden. So zerfällt z.B. das von Seyferth und Grimm ²⁵⁾ auf indirektem Weg synthetisierte Triphenylphosphoniummethylentrimethylborat 21 spontan in die beiden Grundkörper Ylid und Trimethylboran.



Rasch umlagernde Betaine aus Triorganoboranen entstehen, wenn Triorganohydroborate mit Phosphoniumsalzen bei höherer Temperatur reagieren ²⁶⁾.



Es wird allerdings nicht erwähnt, ob diese Substanzen auch unzersetzt isolierbar sind. Generell stabile Addukte entstehen, wenn Triorganoborane mit drei aromatischen Resten mit Yliden reagieren ^{25, 27)}. Auch bei der Umsetzung von Phosphoranen mit Bor-tri-halogeniden ²⁸⁾ entstehen luftstabile Additionsverbindungen 22.



Aufgrund der anionischen Beweglichkeit der Liganden am Bor läßt sich das Halogen in den Verbindungen 22 mit Arylgrignardverbindungen gegen Arylreste und durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gegen Wasserstoffatome austauschen ²⁵⁾.

Da Addukte aus Trialkylboranen und Triphenylphosphoniumyliden nicht darstellbar zu sein scheinen, der Übergang zu aromatischen Substituenten am Bor einerseits und Halogen und Wasserstoff andererseits zu stabilen Addukten führt, scheint die Stabilität der Addukte durch die Fähigkeit der Borsubstituenten bestimmt zu sein, die negative Formalladung am Bor zu stabilisieren. Umgekehrt scheinen elektronendrückende Substituenten wie z.B. Alkylreste, die B-C-Bindung zwischen Ylid und Organoborane so stark zu lockern, daß diese Verbindungen nicht isolierbar sind. Bisher unbekannt sind at-onium-Betaine, die durch Reaktion von Phosphoranen mit Diorganohalogenboranen, Organodihalogenboranen, Dihydrohalogenboranen und Hydrodihalogenboranen entstehen können. Diese Verbindungen wären insofern interessant, als aus ihnen durch einfache Dehydrohalogenierung mittels geeigneter Basen borsubstituierte Phosphorylide 23 und 24 zugänglich sein sollten.



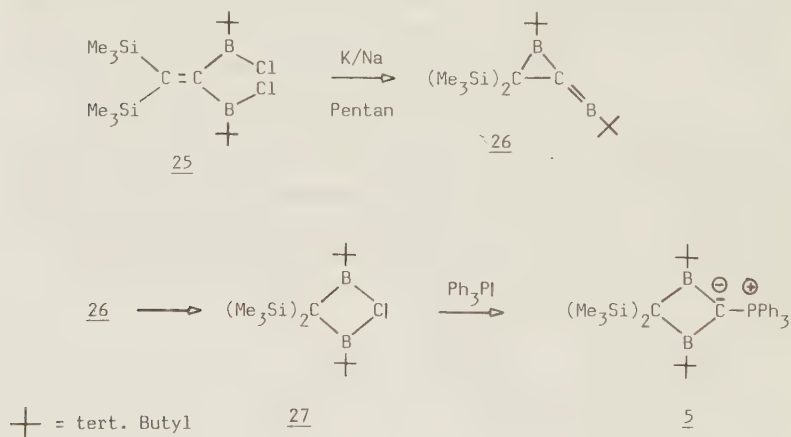
23



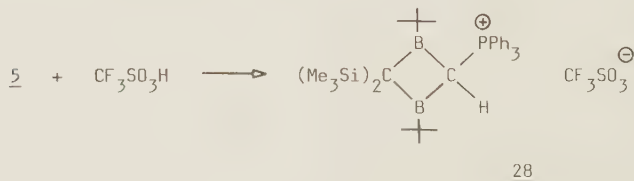
24

1.3. Synthesen von borsubstituierten Triphenylphosphoranen

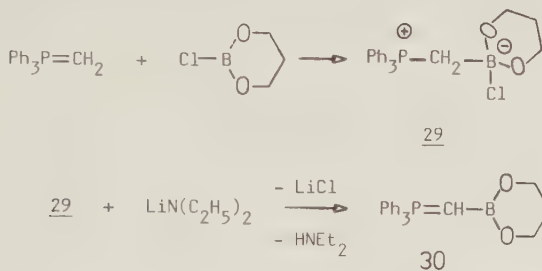
Bisher wurde in der Literatur nur an zwei Stellen über α -Boryl-substituierte Triphenylphosphorane berichtet. Bei der Reaktion von 1,1-Bis(tert. Butylchlorboryl)2,2-Bis(Trimethylsilyl)ethylen 25 mit K/Na-Legierung wurde das 2,4-Diboramethylencyclopropan 26 (Boriran-2-ylidenboran) erhalten ²⁹). Durch die Umlagerung entsteht aus 26 das Carben 27, welches mit Triphenylphosphan als Carbenabfangreagens zum Ylid 5 weiter umgesetzt werden kann ⁴).



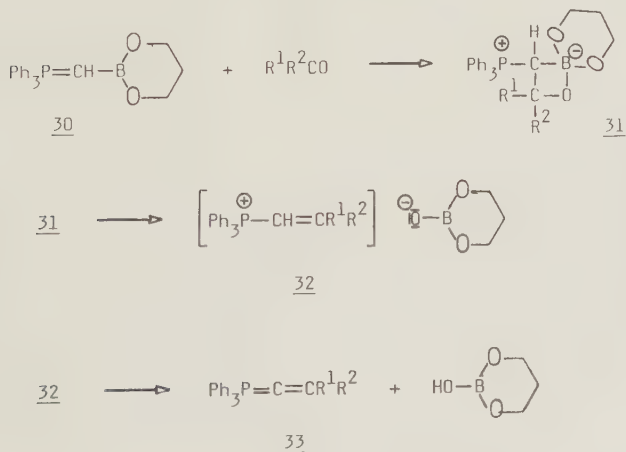
Das Ylid 5 wurde isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure liefert das entsprechende Phosphoniumsalz 28.

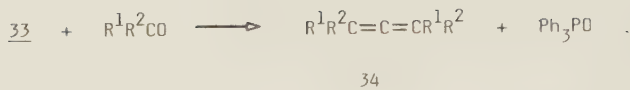


Das von Matteson und seinen Mitarbeitern publizierte Ylid 30 wurde nach dem in 1.2.6. angedeuteten Weg aus dem at-onium-Komplex 29 durch Dehydrohalogenierung mit Lithiumdiäthylamid als Base dargestellt ⁵⁾.



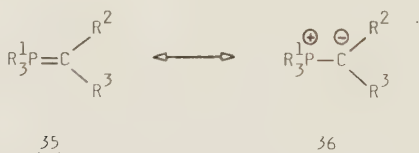
29 und 30 wurde jedoch nicht als Substanz isoliert, sondern nur indirekt durch Reaktion mit Benzophenon bzw. Benzaldehyd bewiesen. Dabei tritt eine der Wittig-Reaktion analoge Reaktion am Boratom 31 zum Vinylphosphoniumsalz 32 ein. 32 wird dann vom Anion des Salzes zum Ylid 33 deprotoniert, das mit einem zweiten Mol Keton bzw. Aldehyd zum Allen 34 weiterreagiert.





1.4. Die Stabilität von Phosphoniumyliden

Phosphoniumylide lassen sich formal in zwei Resonanzstrukturen 35 und 36 schreiben.



Dabei ist die Resonanzstruktur 35, die Ylen-Form, der Struktur eines Olefins analog, die Ylid-Form 36 entspricht der Struktur eines Carbanions. Vom Reaktionsverhalten der Phosphoniumylide weiß man, daß der Formel 36 wesentlich mehr Gewicht zukommt als der Formel 35.

Was nun die Stabilität von Phosphoniumyliden betrifft, sollten Substituenten, die entweder Anionen oder/und Olefine stabiler machen, auch Ylide stabilisieren.

Arbeiten über Carbanionen, insbesondere über das substituierte Ethyl- und Methylanion ³⁰⁾, deuten darauf hin, daß die elektropositiven Elemente Li, Be und B eine besonders große stabilisierende Wirkung auf Anionen haben. Demzufolge sollten diese Elemente auch Ylide stabilisieren können. Fluor stabilisiert theoretischen und experimentellen Arbeiten zufolge sowohl Olefine als auch Carbanionen. Diese Effekte kommen jedoch bei Yliden nicht zur Wirkung, da α -Fluorsubstituierte Ylide instabil sind und bisher nicht isoliert werden konnten ³¹⁾.

Um eine Aussage über den stabilisierenden Effekt von Heteroatomen auf das carbanionische Zentrum von Yliden treffen zu können, wurden ab-initio-Rechnungen für ein einfaches Modell ³⁷ derartiger Ylide mit den Elementen der ersten 8er Periode durchgeführt ¹²⁾. Als Maß für die Stabilisierung wurde durch Differenzbildung der Energiewerte der Verbindungen der isodesmischen Reaktion



die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion bestimmt. Vom Lithium über BeH zum BH₂ (planar) findet man am Modellsystem ³⁷ einen Anstieg der Stabilität analog zu den Carbanionen, die mit diesen Substituenten X substituiert sind. Für BH₂ in periplanarer Stellung und für Kohlenstoff nimmt die Stabilisierung ab, um für NH₂ periplanar wieder zuzunehmen. Eine Destabilisierung erfahren Ylide ³⁷ dann für NH₂ planar, OH⁻ und F⁻ als Substituenten X. Vergleicht man die Reaktionsenergien (Tabelle 1) der substituierten Ylide ³⁷ mit den in der Tabelle 1 angegebenen Energien für Carbanionen, die für die isodesmische Reaktion



berechnet wurden, fällt auf, daß Lithium Ylide besser stabilisiert als Carbanionen. In der Abbildung 1 sind die Reaktionsenergien für Ylide und Carbanionen in Abhängigkeit der Elektronegativität nach Allred-Rochow der Substituenten X aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß elektropositive Elemente wie Li, Be und B (Anionen und) Ylide stabilisieren. Die leeren Orbitale übernehmen bei entsprechender räumlicher Lage von X (BH₂ planar !) offensichtlich Elektronendichte vom carbanionischen C-Atom. Hinzu kommt bei den Yliden eine Anionenstabilisierung durch Polarisierungseffekte ausgehend vom positiven Phosphor.

Tabelle 1

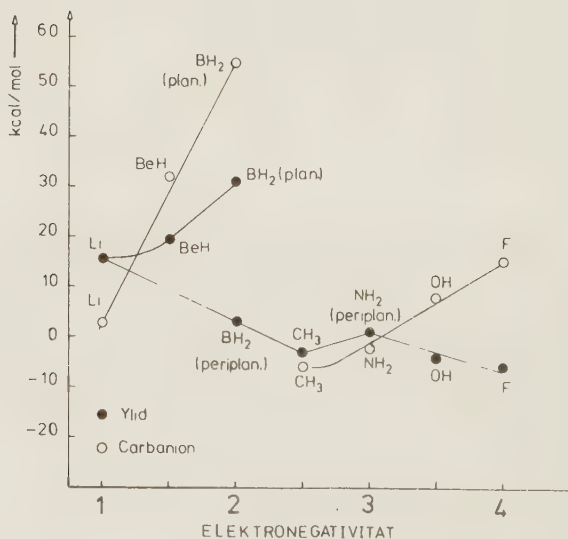
Reaktionsenergien (kcal/mol) für die Ylide 37 in Abhängigkeit von X

X	Li	BeH	BH ₂ (plan)	BH ₂ (peripl)	CH ₃	NH ₂ (peripl)	OH	F
kcal/mol	-15.6	-19.5	-31.4	-2.8	+3.3	-1.1	+4.3	+5.8

Reaktionsenergien für die Carbanionen $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HX}$ in Abhängigkeit der Substituenten X

X	Li	BeH	BH ₂ pl.	CH ₃	NH ₂	OH	F
kcal/mol	-2.4	-31.8	-54.7	+5.6	+1.9	-7.7	-15.6

Abbildung 1



Am stärksten stabilisierend wirkt die planar stehende Borylgruppe als Substituent auf das carbanionische Zentrum der Ylide 37. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß zum Beispiel Lithium als starker σ -Donor zu einer besseren Orbitalwechselwirkung zwischen dem π^* -Orbital der PH_3 -Gruppe und dem freien Orbital der Ylid-CH_2 -Gruppe führt. Den gegenteiligen Effekt bewirkt der starke σ -Akzeptor Fluor. Fluor verringert somit die Stabilität des carbanionischen Zentrums. Als allgemeine Regel für die stabilisierenden Einflüsse von Substituenten auf Ylide wurde aufgestellt:

- π -Akzeptoren und σ -Donatoren erhöhen die Stabilität von Phosphoniumyliden
- π -Donatoren und σ -Akzeptoren erniedrigen die Stabilität von Phosphoniumyliden

Dieser Regel folgend hat eine Borylgruppe - BR_2 als Substituent am ylidischen C-Atom durch Bor als schwachen σ -Donator und starkem π -Akzeptor einen starken, stabilisierenden Einfluß auf das carbanionische Zentrum derartiger Phosphoniumylide.

In der Abbildung 2 ist die rechnerisch bestimmte, optimale Geometrie für das Modellylid 37 aufgezeichnet und in der Tabelle 2 die dazugehörigen Bindungslängen, Bindungswinkel und Ladungsdichten angegeben ³²⁾.

Abbildung 2

Berechnete Molekülgeometrie für das Modellylid 37 ($\text{X} = \text{BH}_2$)

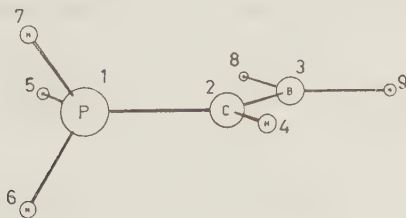


Tabelle 2

Berechnete Bindungslängen, Bindungswinkel und Ladungsdichten für 37

Bindungslänge (Å)	Winkel (°)	Diederwinkel (°)	Ladung
P ¹ -C ² 1.6952	H ⁷ P ¹ C ² 111.3	H ⁴ C ² P ¹ B ³ 180.0	P ¹ +0.507
P ¹ -H ⁷ 1.3824	H ⁵ P ¹ C ² 119.0	H ⁵ P ¹ C ² B ³ 119.6	C ² -0.786
P ¹ -H ⁵ 1.3941	H ⁶ P ¹ C ² 119.0	H ⁶ P ¹ C ² H ⁵ 121.1	B ³ +0.119
P ¹ -H ⁶ 1.3941	P ¹ C ² B ³ 120.9	H ⁷ P ¹ C ² H ⁵ 240.4	H ⁴ +0.270
C ² -B ³ 1.4891	H ⁴ C ² B ³ 122.4	H ⁸ B ³ C ² H ⁹ 180.0	H ⁵ -0.002
C ² -H ⁴ 1.0793	C ² B ³ H ⁸ 121.1		H ⁶ -0.002
B ³ -H ⁸ 1.2030	C ² B ³ H ⁹ 120.9		H ⁷ +0.045
B ³ -H ⁹ 1.1946	H ⁸ B ³ H ⁹ 118.0		H ⁸ -0.094
	P ¹ C ² H ⁴ 116.7		H ⁹ -0.057

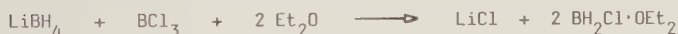
Die berechnete Länge der P-C-Bindung mit 1.695 Å paßt gut in eine Reihe röntgenographisch ermittelter Bindungslängen von stabilisierten Acylyliden ³³⁾, was wiederum auf einen stabilisierenden Einfluß der Boryl-Gruppe zurückzuführen ist. Die Länge der P-C-Bindung instabiler Ylide liegt in der Größenordnung von 1.70 Å. Eine gute Korrelation zwischen Bindungslänge und Stabilität ist jedoch nur unter der Einschränkung durchführbar, daß das Ylid ein planares carbanionisches C-Atom besitzt. Diese Bedingung ist jedoch im Fall der borsubstituierten Ylide erfüllt.

1.5. Die Synthese von Halogenboranen

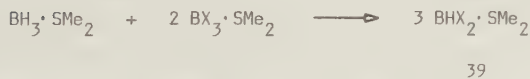
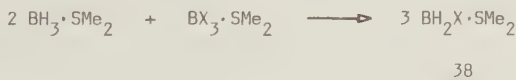
Dichlorboran Cl_2BH und Monochlorboran ClBH_2 sind normalerweise instabile Verbindungen, die spontan in Diboran und Bortrichlorid disproportionieren. Durch Synthese in ätherischen Solventien wie Diäthyläther oder THF ^{34, 35)} lassen sich stabile Äther-Komplexe der beiden Halogenborane erhalten. Die Äther-Komplexe sind jedoch den THF-Komplexen insofern vorzuziehen, als letztere zu stabil und damit zu reaktionsträge in Hydroborierungsreaktionen sind ^{35, 36)}.

Im Arbeitskreis von H.C. Brown wurden zwei einfache Synthesewege zur Darstellung der beiden Halogenborane entwickelt, die sich durch den geringen Reaktionsaufwand und durch leichte Handhabung von Edukten wie Produkte auszeichnen:

1. Die Reaktion von Bortrichlorid in Äther mit Lithiumborhydrid ergibt die entsprechenden Chlorboran-Äther-Komplexe ³⁴⁾.



2. Noch leichter handhaben lassen sich Boran und Bortrichlorid als ihre flüssigen bzw. festen Dimethylsulfid-Komplexe. Einfaches Zusammengeben der entsprechenden stöchiometrischen Mengen in Pentan oder Äther ergibt die Mono- und Dihalogenboran Addukte 38 und 39 ³⁷⁾ in guten Ausbeuten. Sie sind gegenüber den Äther-Komplexen noch leichter zu handhaben und vor allem über einen längeren Zeitraum stabil und lagerfähig.

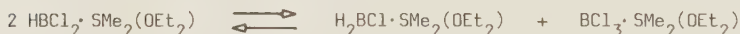


X = Cl, Br, J ³⁸⁾

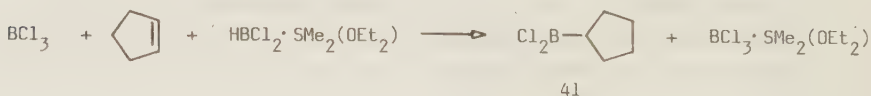
Durch Hydroborierung mit einem Olefin lassen sich aus den Halogenboran-Komplexen die entsprechenden Diorganohalogenborane 40 einfach und in guten Ausbeuten herstellen ^{39, 40}).



Bei der Synthese der Monoalkyldihalogenborane 41 durch Hydroborierung mit einem Olefin und den Dichlorboran-Addukten ergeben sich Schwierigkeiten, weil das Boran nur sehr langsam mit dem Olefin abreagiert und ein großer Teil während der Reaktion in das Monochlorboran und Bortrichlorid dissoziiert, so daß das Dialkylmonochlor- und das Monoalkyldichlorboran nebeneinander entstehen. (Das Monochlorboran reagiert schneller mit dem Olefin ab als das Dichlorboran und wird so gemäß nachfolgender Gleichung ständig nachgebildet.)



Führt man die Hydroborierungsreaktion in Gegenwart von Bortrichlorid als Lewisäure durch, wird der Äther aus dem Halogenboran-Komplex rasch abgefangen und es kommt zu einer schnellen Abreaktion des Olefins mit dem jetzt frei vorliegenden Dihalogenboran. Die Monoalkyldichlorborane können so rein und ohne Nebenreaktionen gewonnen werden ^{41, 42}).



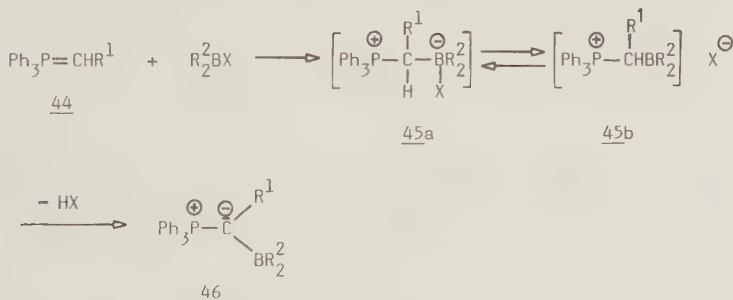
Bei der Verwendung der entsprechenden Dibromboran Dimethylsulfid Komplexe treten die vorher erwähnten Disproportionierungsreaktionen als Nebenreaktionen nicht auf ⁴²).

Das im Falle der Chlorborane entstehende Bortrichlorid Äther Addukt fällt bei der Verwendung von Dimethylsulfid als Komplexp partner als Feststoff aus der Reaktionslösung aus und kann ohne weitere Reinigung wieder neu zur Synthese von Halogenboranen eingesetzt werden.

2. Spezieller Teil

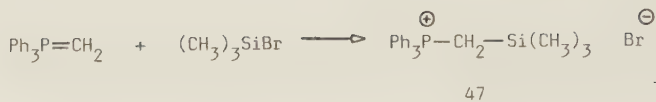
2.1. Ein allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von Dialkylboryl-alkylidentriphenylphosphoranen. Die Umylidierung als Methode der Wahl ⁴³⁾.

Theoretisch waren zunächst zwei Möglichkeiten zur Darstellung der Dialkylborylalkylidentriphenylphosphorane 46 denkbar. Einmal die Synthese durch Umylidierung, zum anderen ein Weg über das entsprechende Betain 45a bzw. das Salz 45b, durch Umsetzung der Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1. Im Falle der Existenz von 45a bzw. 45b sollten die borsubstituierten Ylide 46 durch einfache Dehydrohalogenierung mittels einer geeigneten Base erhältlich sein.



Nachdem aber das Betain und das Salz ein acides H-Atom enthält, und umgekehrt 44 eine starke Base darstellt, waren bei der Reindarstellung von 45a bzw. 45b insofern Schwierigkeiten zu erwarten, als ein Teil von 44 in einer Umylidierung als Nebenreaktion zu 46 weiterreagiert und daß 45a bzw. 45b zusammen mit dem 44 zugrunde liegenden Phosphoniumsalz verunreinigt anfällt.

Ähnliche Probleme traten bei der Synthese von silylsubstituierten Phosphoniumsalzen als Ausgangsprodukte für die entsprechenden silylierten Phosphorane auf. Seyferth und Singh berichteten bei der Reaktion von Methylphosphoran mit Trimethylbromsilan, daß es schwer war, reine Salze 47 zu erhalten ⁴⁴⁾.



In den meisten Fällen waren die isolierten Phosphoniumsalze 47 mit dem dem Methylenphosphoran zugrunde liegenden Triphenylmethylphosphoniumbromid 48 vermischt, das durch Weiterreaktion des Ylids mit dem gebildeten Salz 47 durch Umylidierung entstanden war.

Reine Salze erhielt man jedoch dann, wenn man zunächst Methylenphosphoran und Halogenid unter Umylidierungsbedingungen im Verhältnis 2:1 umsetzte und anschließend das silylierte Ylid mit Halogenwasserstoff zum Phosphoniumsalz umsetzte.



Da aber zunächst die Ylide 46 und nicht die Salze 45a bzw. Betaine 45b interessant waren, wurde um den Reaktionsverlauf möglichst einfach zu gestalten, zur Synthese der borsubstituierten Ylide der Weg der Umylidierung eingeschlagen.

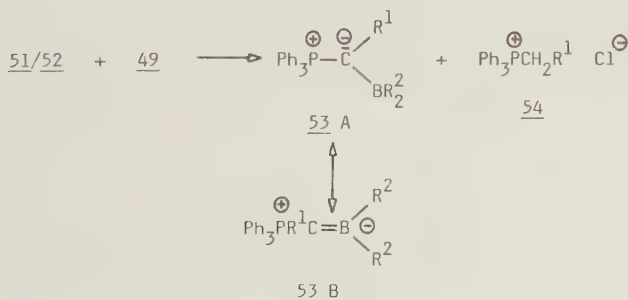
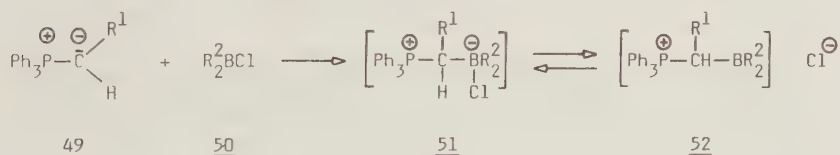
Setzt man eine siedende benzolische Lösung eines Alkylidentriphenylphosphorans im Verhältnis zwei zu eins mit einem Dialkylhalogenboran um, so beobachtet man, daß sich langsam ein Feststoff abscheidet, dessen Menge mit fortschreitender Reaktion ständig zunimmt. Gleichzeitig beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung der Lösung. Nach Filtration läßt sich der isolierte Feststoff eindeutig als das zum eingesetzten Phosphoran korrespondierende Phosphoniumsalz identifizieren. Führt man die Reaktion solange fort, bis sich kein Feststoff mehr bildet, stellt man fest, daß sich nahezu ein Mol des eingesetzten Phosphorans zum Phosphoniumsalz umgesetzt hat. Aus dem Filtrat der Reaktionslösung gewinnt man nach Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Hexan oder Pentan das zu erwartende Phosphoran, welches an Stelle des H-Atoms den Dialkylboryl-Rest des eingesetzten Di-

alkylhalogenborans enthält. Demnach hat eine Umylidierung gemäß Kap. 1.2.2. stattgefunden.

Der Reaktionsverlauf läßt sich wie folgt interpretieren:

Aus einem Mol Alkylidentriphenylphosphoran 49 und einem Mol Di-alkylboran 50 entsteht zunächst durch eine Lewis-Säure-Base Reaktion der at-onium-Komplex 51. Dieser kann prinzipiell weiter in das borsubstituierte Phosphoniumsalz 52 dissoziieren. Dadurch wird das Bor jedoch wieder elektrophil und kann so das nucleophile Chlorid wieder zum Betain 51 addieren. Es ist anzunehmen, daß zwischen dem Betain 51 und dem Salz 52 ein Gleichgewicht vorliegt, das mehr auf die Seite des Betains als auf die Seite des Salzes verlagert ist. Dies wird durch Experimente bewiesen, die nachfolgend beschrieben werden, und die zeigen, daß das Betain die bevorzugt gebildete Spezies darstellt.

Ein zweites Mol Ylid spaltet dann an 51 oder an 52 das acide H-Atom am α -C-Atom ab, und es entsteht so das borsubstituierte Ylid 53 und das Phosphoniumsalz 54. Im Falle des direkten Angriffs der Base am Betain 51 handelt es sich um jene echte β -Eliminierung, bei der eine Deprotonierung unter gleichzeitigem Austritt der Abgangsgruppe Chlorid stattfindet. Die dabei zu formulierende B-C-Doppelbindung entspricht der Doppelbindung in der mesomeren Grenzstruktur 53B der Ylide 53.



Erwartungsgemäß zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionszeiten und -temperaturen von der Größe der Substituenten R^1 im Ylid 49. Während Methylenphosphoran schon bei Raumtemperatur spontan mit dem Halogenboran reagiert (erkannbar am Ausfallen von 54) und die Reaktion in siedendem Benzol nach zwölf Stunden beendet ist, beobachtet man mit längeren Resten R^1 deutlich längere Reaktionszeiten. So tritt zum Beispiel im Fall von $R^1 = n-C_5H_{11}$ (53f) eine deutliche Salzbildung erst nach mehrstündigem Erhitzen in Benzol und ein Ende der Reaktion erst nach 38 Stunden ein.

Die Ylide 53 stellen für cyclische Reste R^2 am Bor (Cyclopentyl, Cyclohexyl) kristalline, schwach gelb gefärbte Verbindungen dar, die sich an der Luft und unter Einwirkung von Feuchtigkeit rasch zersetzen und über einen weiten Temperaturbereich unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in organischen Solventien wie Benzol, Toluol, Äther oder THF und auch in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan, in denen sich die reaktiven Ylide 49 zersetzen, gut löslich.

Für aliphatische Reste R^2 am Bor erhält man die Ylide 53c und 53h nach dem Abziehen des Lösungsmittels zunächst als zähflüssige Produkte, die nach Anreiben mit Glasbruch nach längerer Zeit zu wachsartigen Produkten erstarren.

Die Charakterisierung der Ylide 53 erfolgte sowohl anhand ihrer Kernresonanzspektren und Massenspektren sowie durch entsprechende Umsetzungsprodukte (siehe nachfolgende Kapitel). Beim Versuch, IR-Spektren und korrekte Elementaranalysen zu erhalten, erwies sich die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit als erhebliches Hindernis.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die synthetisierten Dialkylborylalkylidetriphenylphosphorane 53.

Tabelle 3

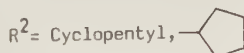
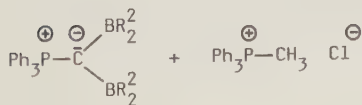
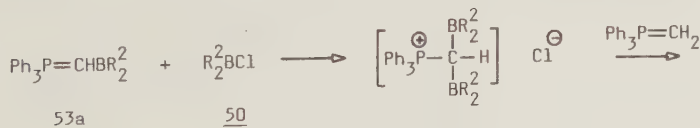
1-(Dialkylboryl)-alkylidentriphenylphosphorane 53 aus Alkylidentriphenylphosphoranen 49 und Dialkylhalogenboranen 50.

53	R ¹	R ²	Ausb. %	¹¹ B	ν _{1/2} [Hz] ¹⁾	³¹ P
a	H	c-C ₅ H ₉	96	51	2200	21.9
b	CH ₃	c-C ₅ H ₉	70.8	56	436	26.2
c	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	95.6	54	344	24.2
d	C ₂ H ₅	c-C ₅ H ₉	85	55	402	27.0
e	C ₃ H ₇	c-C ₅ H ₉	67.8	56	380	27.1
f	C ₅ H ₁₁	c-C ₅ H ₉	74.6	52	915	24.0
g	C ₆ H ₅	c-C ₅ H ₉	71	58	360	20.6
h	C ₆ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	76	52	384	19.2
i	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	70	51	(-) ²⁾	20.7

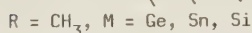
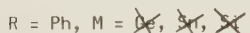
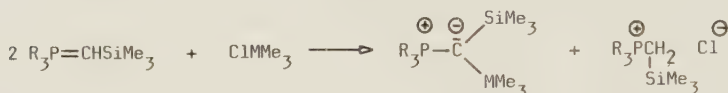
1) ν_{1/2} = Linienbreite des ¹¹B-NMR Signals

2) Das Signal ist so flach, daß keine exakte Linienbreite mehr gemessen werden kann.

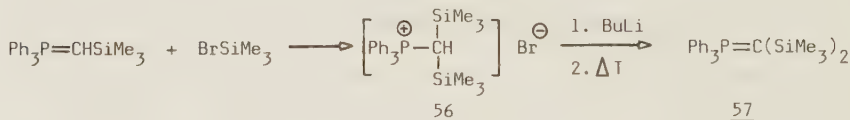
Im Zusammenhang mit der Synthese des 1-(Dicyclopentylboryl)methylen-triphenylphosphorans 53a wurde auch versucht, ob dieses Ylid einer zweiten Umylidierungsreaktion zugänglich ist und ob auf diesem Weg das Bis-(Dicyclopentylboryl)methylenphosphoran 55 entsteht.



Solche zweifach heteromethallsubstituierten Methylenphosphorane wurden auf diesem Weg durch Umylidierung bei der Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-methylentrialkylphosphoranen mit Trimethyl-chlorsilan, -german und -stannan erhalten ⁴⁵⁾.



Die Synthese von Bis-(Trimethylsilyl)methylentriphenylphosphoran 57 gelang jedoch nicht auf diesem Weg, sondern durch Deprotonierung des Phosphoniumsalzes 56 mit Butyllithium als Base und anschließender Pyrolyse des LiBr-Ylid-Komplexes im Vakuum. Das Salz 56 wurde durch Umsetzung von Trimethylbromsilan mit Trimethylsilylmethylenphosphoran erhalten ⁴⁶⁾.

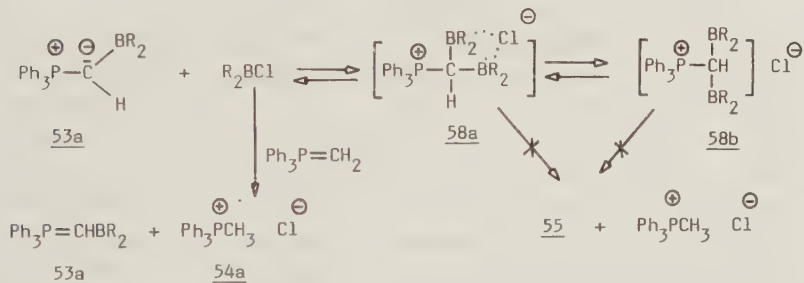


In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß sich das Phosphoniumsalz 56 nicht wie in der Literatur ⁴⁶⁾ beschrieben durch einfaches Zusammengeben der beiden Ausgangsprodukte rein darstellen läßt, sondern immer Methyltriphenylphosphoniumbromid als Nebenprodukt enthält, das durch Umylidierung als Nebenreaktion entstanden war. Nur durch langsames Zutropfen einer ätherischen Lösung des Ylids in einen doppelten Überschuß des Trimethylsilylbromids in Äther gelangt man zu sauberem 56. Das Ylid kann dann anschließend auch durch einfache Umylidierung mit einem Äquivalent Methylenphosphoran hergestellt werden.

Der Versuch, 55 auf direktem Weg durch Umsetzen von Methylenphosphoran mit dem Halogenboran im Verhältnis 3:2 zu erhalten,

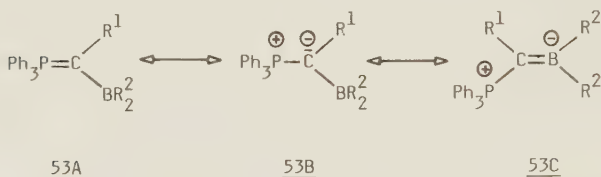
führte nur zu der monosubstituierten Verbindung und überschüssigem Halogenboran.

Bringt man das monosubstituierte Ylid 53a zunächst im Molverhältnis 1:1 mit einem Mol Halogenboran 50 zur Reaktion, beobachtet man auch nach längerem Rühren keinen Niederschlag eines Phosphoniumsalzes 58b.

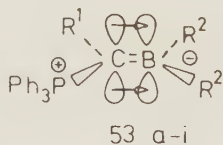


Da das eventuelle Reaktionsprodukt jedoch nicht als Salz sondern möglicherweise als Betain 58a in der Lösung vorlag, das entsprechend den Erfahrungen bei den Reaktionen der Ylide 53 mit Chlorwasserstoff durchaus löslich sein konnte, wurde zur Deprotonierung des vermeintlichen Betains zur Reaktionslösung langsam ein Äquivalent Methylenphosphoran als Base zugefügt. Tatsächlich fällt aus der Lösung Methyltriphenylphosphoniumchlorid aus, dessen Menge jedoch nur die Hälfte der erwarteten Ausbeute betrug. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung stellt man fest, daß kein Ylid 55 entstanden war, sondern nur die Menge des eingesetzten Ylids 53a zugenommen hatte. Daraus war zu folgern, daß vorher das Boran 50 mit 53a keine Reaktion eingegangen war, sondern nur mit dem als Base zugegebenen Methylenphosphoran unter Umylidierung zu weiterem 53a abgeagiert hatte. Der Grund dafür dürfte in der in den folgenden Kapiteln aufgezeigten Instabilität des als Zwischenprodukt dieser Reaktion zu erwartenden Betains 58a liegen, das spontan nach seiner Entstehung wieder in Halogenboran 50 und 53a zurückdissoziiert und gegenüber der schnell ablaufenden Reaktion zwischen Methylenphosphoran und 50 zu kurz existiert, um von der Base zu 55 deprotoniert zu werden.

Durch das leere p-Orbital am dreifach koordinierten Bor und der damit verbundenen Eigenschaft, Elektronendichte vom freien, besetzten Orbital des carbanionischen Kohlenstoffs abzuziehen, läßt sich neben den für Ylide üblichen Resonanzstrukturen 53A und 53B noch eine dritte Resonanzstruktur 53C schreiben, die diese Eigenschaften des Borylrests rein qualitativ beschreibt.



Dadurch sollte die Bindung zwischen dem Phosphor und dem Ylid-Kohlenstoff länger, die Bindung zwischen dem Ylid-Kohlenstoff und dem Bor-Atom aber kürzer werden. Die B-C-Bindung bekommt somit einen partiellen Doppelbindungscharakter.



Bei einer Beteiligung der Resonanzformel 53C ist bezüglich der elektronischen Eigenschaften eine deutliche Auswirkung auf den ³¹P-Kern und auf den ¹¹B-Kern zu erwarten. Dies wiederum wirkt sich auf die chemische Verschiebung beider Kerne im Kernresonanzspektrum aus, das somit einen guten Indikator für den Grad der Stabilisierung in den Yliden 53 darstellt. Unter diesem Aspekt wird im folgenden Kapitel genauer auf die Phosphor- und Bor-Kernresonanzspektren eingegangen.

2.2. Die spektroskopischen Eigenschaften der Ylide 53

2.2.1. Die ^{31}P -NMR-Spektren

Vergleicht man die Werte von Alkylidentriphenylphosphoranen im ^{31}P -NMR- mit den Werten der chemischen Verschiebung von stabilisierten Yliden wie zum Beispiel Acylalkylidentriphenylphosphoranen, beobachtet man, daß die durch den Acylrest stabilisierten Ylide bei deutlich tieferem Feld absorbieren als die entsprechenden reaktiven Alkylidentriphenylphosphorane. Durch die signifikante π -Delokalisierung der Elektronen vom carbanionischen Kohlenstoff weg zur Carbonylfunktion erfolgt eine stärkere Entschirmung des Phosphor-Kerns und damit eine Absorption bei tieferem Feld (höheren Frequenzen). Ganz analog beobachtet man hinsichtlich der Verschiebung der synthetisierten Ylide 53 im ^{31}P -NMR eine signifikante Tieffeldverschiebung um Werte zwischen 10 und 15 ppm gegenüber den Ausgangsyliden 49. Aus diesen Werten kann auf einen stark positivierten Phosphor und eine starke Stabilisierung des carbanionischen Zentrums durch den Borylrest in 53 geschlossen werden. Es fällt auf, daß die Phosphorane 53 ungefähr im Bereich der Phosphoniumsalze 54 absorbieren, wie dies auch für Acylalkylidentriphenylphosphorane beobachtet wurde ⁴⁷⁾.

Die Tabelle 4 stellt die chemischen Verschiebungen der reaktiven Ylide 49, der stabilisierten Ylide 53 und der Phosphoniumsalze 54 einander gegenüber.

Tabelle 4

Unterschied und Vergleich der chemischen Verschiebung der Phosphorane 53 und 49.

	R ¹	49 ¹⁾	53 ^{2), 3)} R ² =C-C ₅ H ₉	$\Delta^{31}\text{P}$ ⁶⁾	Salz <u>54</u> ²⁾
a	H	+19.9	+21.2	1.3	+21.4
b	CH ₃	+15.0	+26.3	11.2	+26.0
d	C ₂ H ₅	+11.6	+27.0	15.4	+23.8
e	C ₃ H ₇	+12.0	+27.1	15.1	+24.1 ⁵⁾

Fortsetzung Tabelle 4

	R ¹	49 ¹⁾	53 ^{2), 3)} R ² =c-C ₅ H ₉	Δ ³¹ P ⁶⁾	Salz <u>54</u> ²⁾
f	C ₅ H ₁₁	+11.9	+24.0	12.1	+24.2
g	C ₆ H ₅	+ 7.0 ⁴⁾	+20.6	13.6	+23.2

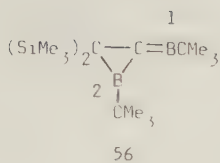
1) in C₆D₆ 2) in CDCl₃ 3) für R² = c-C₅H₉ 4) Lit. ^{47a)}
5) Lit. ^{47b)} 6) Unterschied in der chem. Verschiebung zwischen
49 und 53

2.2.2. Die ¹¹B-NMR-Spektren

Im Gegensatz zum Phosphor besitzt der Bor-Kern in den Phosphoranen 53 durch die Delokalisierung der Elektronen vom Ylid-Kohlenstoff in seine Richtung eine höhere Elektronendichte als in Trialkylboranen ohne π - Elektronendelokalisierung. Dies äußert sich in einer stärkeren Abschirmung des ¹¹B-Kerns gegenüber dem äußeren Magnetfeld. Die Ylide 53 absorbieren folglich bei niedrigeren Frequenzen, d.h. bei höherem Feld als dies für Trialkylborane zu erwarten gewesen wäre. Während letztgenannte Verbindungen in einem Bereich um +80 ppm gegenüber Bortrifluorid-Etherat erscheinen, besitzen die Phosphorane 53a-f eine chemische Verschiebung im Bereich von +51 bis +58 ppm. Dies beweist die deutlich höhere Elektronendichte am Bor-Kern in den Verbindungen 53.

In jüngster Zeit wurden einige Beispiele für Borverbindungen mit einer B-C-Doppelbindung oder einem hohen B-C-Doppelbindungsanteil synthetisiert und auch im ¹¹B-NMR untersucht.

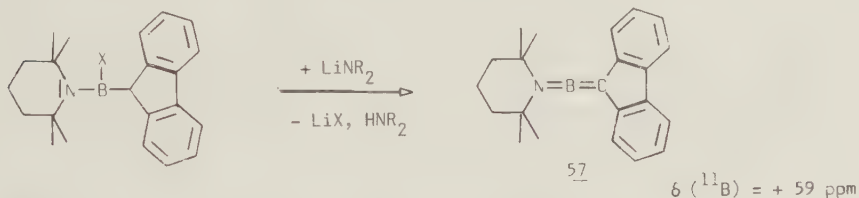
So absorbiert zum Beispiel das Boratom 1 im Borandiylboriran 56 mit einer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung bei δ = 52 ppm ⁴⁾.



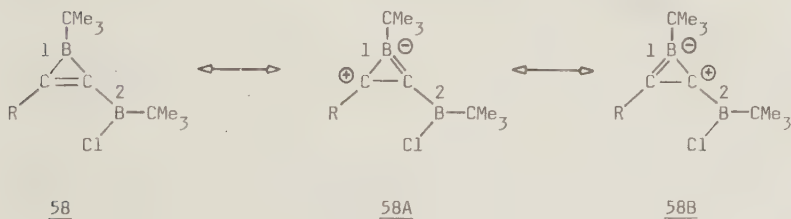
$$\delta(^{11}\text{B } 1) = +52 \text{ ppm}$$

$$\delta(^{11}\text{B } 2) = +18 \text{ ppm}$$

Das von Glaser und Nöth publizierte Iminoboran 57 mit ebenfalls einer Doppelbindung absorbiert bei $\delta = 59.2 \text{ ppm}$ ⁴⁹).



Für die Borirane 58 mit einem Doppelbindungsanteil gemäß der Resonanzformeln 58A und 58B wird für das Boratom 1 im Ring in Abhängigkeit des Substituenten R eine chemische Verschiebung von $\delta = 49$ bzw. 43 ppm gemessen.

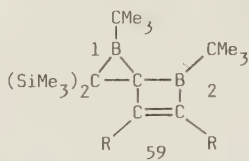


$$\text{R} = \text{CMe}_3 \quad \delta(^{11}\text{B } 1) = +43 \text{ ppm}$$

$$\text{R} = \text{SnMe}_3 \quad \delta(^{11}\text{B } 1) = +49 \text{ ppm}$$

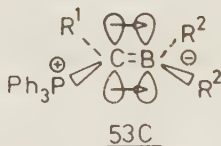
In der Spiroverbindung 59 mit einem Boriran und einem Boretan-Ring wird für das Boratom 2 im Boretan-Ring eine chemische Ver-

schiebung von 34.5 ppm angegeben ⁵¹). Die Werte bedürfen noch einer zusätzlichen Absicherung durch ¹³C- ¹¹B -NMR Experimente ⁵²).



$$\delta(^{11}\text{B } 2) = + 34.5 \text{ ppm}$$

Verglichen mit den Werten der chemischen Verschiebung, die für die Verbindungen 57, 58 und 59 im ¹¹B-NMR gemessen wurden, dürften auch die chemischen Verschiebungen für die Borylide 53 im Bereich von 51 bis 58 ppm auf einen hohen Doppelbindungsanteil in 53 schließen lassen und bestätigen so neben den Daten der ³¹P Kernresonanz die Existenz von 53 in der formalen Schreibweise 53c.



Das Quadrupolmoment der Bor-Kerne bedingt auch bei den Signalen der Verbindungen 53 eine starke Verbreiterung der Resonanzsignale mit einer Linienbreite von oft mehreren hundert Herz (vergleiche die Halbwertszeiten der ¹¹B-Resonanzsignale in Tabelle 3). Durch die Erhöhung der Meßtemperatur erzielt man langsamere Quadrupolrelaxationszeiten $T_Q(^{11}\text{B})$, was einer Abnahme der Viskosität der Lösung gleichkommt. Gerade für Bor-Kerne der Koordinationszahl 3 sind die Quadrupolrelaxationszeiten meist kürzer als für Borverbindungen mit der Koordinationszahl 4 bei vergleichbarem Molekulargewicht (Alkylidientriphenylphosphoranborane zeigen zum Beispiel wesentlich schärfere Resonanzsignale als die Verbindungen 53). Besonders bei der Koordinationszahl 3 verkürzt sich $T_Q(^{11}\text{B})$ signifikant mit zunehmender Molekülgröße, verbunden mit einer

Zunahme der Linienbreite der Resonanzsignale 48).

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen zwei ^{11}B -NMR Spektren von 53h bei zwei verschiedenen Meßtemperaturen. Deutlich ist eine Zunahme der Linienintensität bei der höheren Meßtemperatur zu erkennen. Eine andere Möglichkeit, um bessere Signalintensitäten zu erreichen, bietet die Aufnahme der ^{11}B -NMR Spektren bei möglichst hohen Feldstärken.

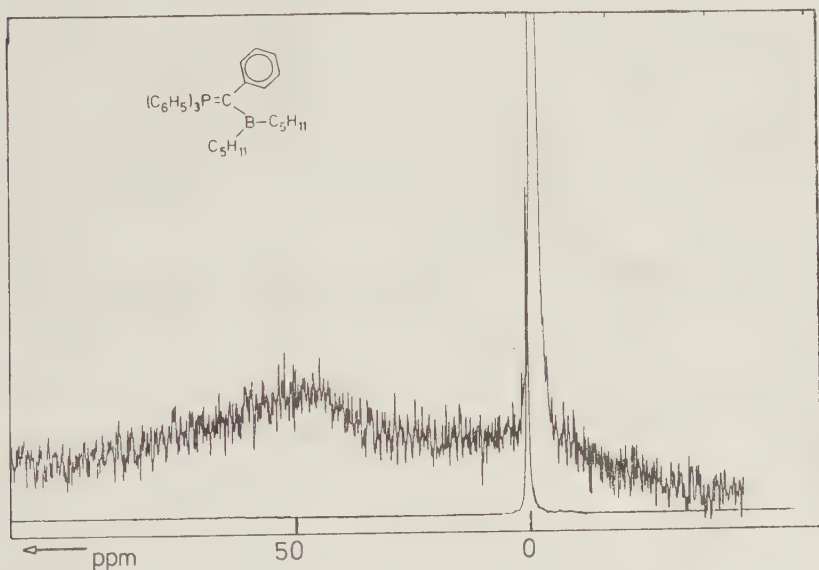


Abb. 3 ^{11}B -NMR (100 MHz) von 53h bei 25°C in d^8 Toluol

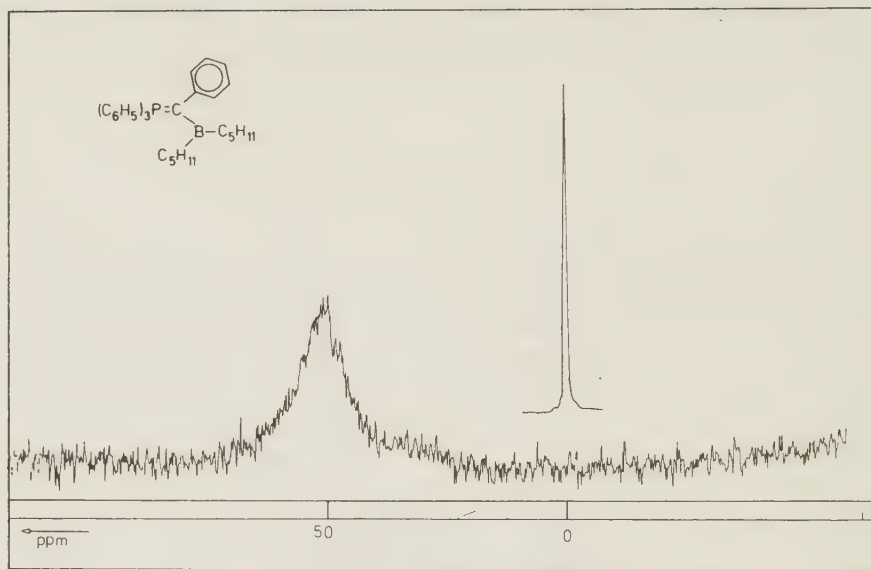


Abb. 4 ^{11}B -NMR (100 MHz) von 53h bei $+80^\circ\text{C}$ in d^8 Toluol

2.2.3. ^1H -NMR Spektren

Exemplarisch für die ^1H -NMR Spektren der borsubstituierten Ylide mit einem α -H-Atom seien hier die Daten des 1-(Dicyclopentylboryl)-methylen-triphenylphosphorans 53a besprochen (Abb. 5): Die Signale der aromatischen Protonen treten in der zu erwartenden Region zwischen 6.9 und 8.2 ppm in Form eines mehrfach aufgespaltenen Multipletts auf. Die Protonen der beiden Cyclopentylringe erscheinen von 0.7 bis 2.2 ppm als sehr breites Signal. Das ylidische Methin-Proton wird bei 2.53 ppm als Dublett mit

einer P-C-H-Kopplungskonstante von 11 Hz beobachtet.

Daß man die Kopplungskonstante $^2J_{PH}$ als Maß für den zwitterionischen Charakter eines Phosphorans betrachtet, dessen Substituent eine negative Ladung stabilisieren kann, ist nach den Ergebnissen mit den borsubstituierten Yliden 53 anzuzweifeln ⁵³).

Nach dieser These nimmt das Ylid 53a eine Mittelstellung zwischen Methylentriphenylphosphoran ($^2J_{PH} = 7.5$ Hz ⁵⁴) und Benzyliden-triphenylphosphoran ($^2J_{PH} = 18.5$ Hz) ein, stabilisiert also eine negative Ladung schlechter als das letztgenannte Ylid.

Da aber die Borgruppe allein schon wegen ihres leeren Orbitals Anionen wesentlich besser stabilisiert als Alkyl- oder Arylreste, haben diese Ylide sicher auch einen wesentlich größeren zwitterionischen Charakter. Die Bestimmung des zwitterionischen Charakters von Yliden allein über Kopplungskonstanten im 1H -NMR ist deshalb ungenügend und bedarf des Studiums mehrerer analytischer Daten, vor allem der Daten des ^{31}P -NMR.

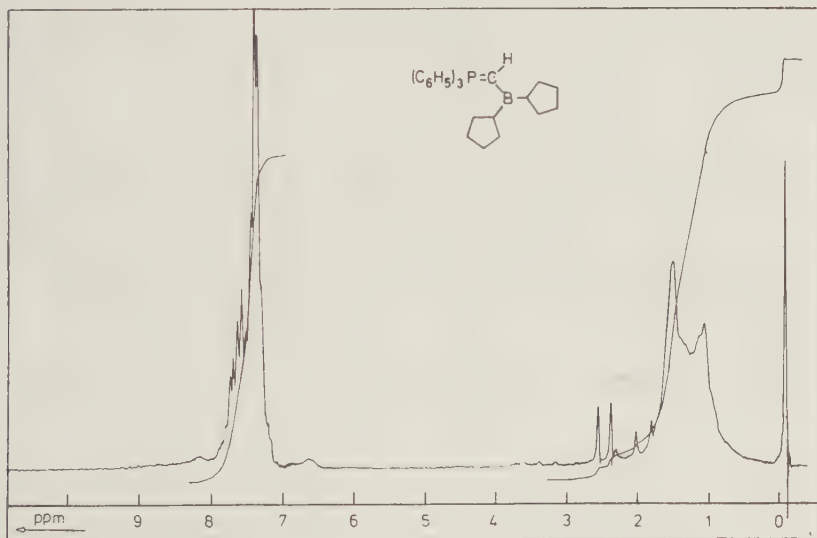


Abb. 5 1H -NMR von 53a in $CDCl_3$ (60 MHz)

Von den Yliden 53 ohne H-Atom sei stellvertretend 53d beschrieben: Neben den aromatischen Protonen zwischen $\delta = 7.0$ und 8.1 ppm erscheint die eine Hälfte eines doppelten Quartetts der Methylenprotonen der Äthylgruppe bei $\delta = 2.5$ ppm mit der charakteristischen Aliphatenkopplung von 7 Hz. Die Protonen der Cyclopentylringe erscheinen als breites Signal im Bereich von $\delta = 0.8$ bis 2.4 ppm. Die Methylgruppe ergibt das typische Triplet bei $\delta = 0.9$ ppm mit der gleichen Kopplungskonstante der Methylengruppe von 7 Hz (Abb. 6).

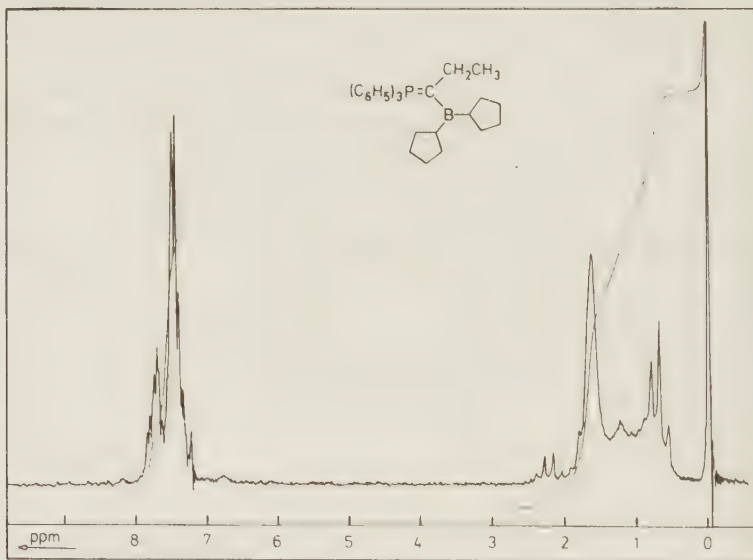


Abb. 6 ^1H -NMR von 53d in CDCl_3 (60 MHz)

2.2.4. ^{13}C -NMR Spektren 55)

Das Hauptproblem bei der Messung der ^{13}C -NMR Spektren von Organoborverbindungen besteht in der Aufnahme der ^{13}C -Resonanzen der C-Atome, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Quadrupolkernen ^{11}B bzw. ^{10}B befinden. Je nach der Relaxationszeit $T_Q(^{11}\text{B})$ für den ^{11}B -Kern werden für den benachbarten Kohlenstoff unterschiedliche ^{13}C -Resonanzsignale erhalten. Nach theoretischen Betrachtungen erhält man für Relaxationszeiten $T_Q(^{11}\text{B}) \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ (d.h. das ^{11}B -Resonanzsignal ist sehr breit mit Linienbreiten $h_{1/2} \sim 1000 \text{ Hz}$) relativ scharfe ^{13}C -Signale. Merklich verbreiterte Absorptionssignale sind für Quadrupolrelaxationszeiten $T_Q(^{11}\text{B}) \approx 2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ zu erwarten (d.h. die Linienbreite der ^{11}B -Signale liegt im Bereich von $h_{1/2} 150-1000 \text{ Hz}$). Zieht man zusätzlich die Größe der Kopplungskonstanten $^1J_{(\text{BC})}$ in Betracht, kommt es in ungünstigen Fällen zu sehr breiten und folglich intensitätsschwachen und strukturlosen Signalen, die sich kaum vom gewöhnlichen Rauschen des ^{13}C -Spektrums abheben. Zum Registrieren gut aufgelöster Spektren ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- Teilweise oder vollständige Unterdrückung der ^{11}B - ^{13}C -Kopplung zum schnellen Auffinden der ^{13}C -Resonanz.
- Wahl der Aufnahmebedingungen so, daß die Größe der Kopplungskonstante $J_{(\text{CB})}$ bestimmt werden kann.

Zur Unterdrückung der C-B-Kopplung und damit einer Verschärfung des Absorptionssignals stehen drei Möglichkeiten zur Auswahl:

1. Aufnahme des Spektrums bei tiefer Temperatur und
2. Aufnahme in einem viskosen Medium (beides beschleunigt die ^{11}B -Quadrupolrelaxation und verkürzt die Quadrupolrelaxationszeit $T_Q(^{11}\text{B})$)
3. Entkopplung des ^{11}B -Kerns durch Einstrahlen der ^{11}B -Resonanzfrequenzen.

Auf der anderen Seite erlaubt gerade die Linienverbreiterung der in Nachbarschaft zum Bor-Kern gebundenen Kohlenstoffe eine einfache und sichere Zuordnung dieser C-Atome im ^{13}C -Spektrum gegenüber den übrigen ^{13}C -Kernen im untersuchten Molekül.

Im Falle der Ylide 53 sind die mit dem Bor-Kern verbundenen C-Atome der Reste R^2 immer eindeutig an ihrer Form und auch an ihrer Lage im Bereich von ungefähr 30 ppm zu erkennen. Schwierigkeiten bereitet jedoch die Zuordnung des Ylid-C-Atoms. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Phosphor wird das ^{13}C -Signal für den Ylid-Kohlenstoff so breit, daß es bei Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden kann. Erst durch Aufnahme des Spektrums bei tiefer Temperatur, d.h. durch teilweise Unterdrückung der C-B-Kopplung erscheint das ylidische C-Atom als Dublett aus zwei breiten Signalen, aus welchem die Kopplung $^1J_{(\text{PC})}$ gut abgelesen werden kann. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen das ^{13}C -Spektrum von 53e bei Raumtemperatur und bei -50°C .

Deutlich ist in Abb. 8 das zum Dublett aufgespaltene Signal des Ylid-Kohlenstoffs bei $\delta = 56$ ppm zu sehen ($^1J_{(\text{PC})} = 61$ Hz). Im Spektrum, das bei 25°C aufgenommen wurde, ist das Dublett nur noch ganz schwach zu sehen, in den meisten Fällen geht es vollständig im Rauschen unter.

Bei $\delta = 33$ ppm sind sowohl bei 25°C als auch bei -50°C die beiden an das Bor gebundenen C-Atome der beiden Cyclopentylringe als breites Signal zu sehen.

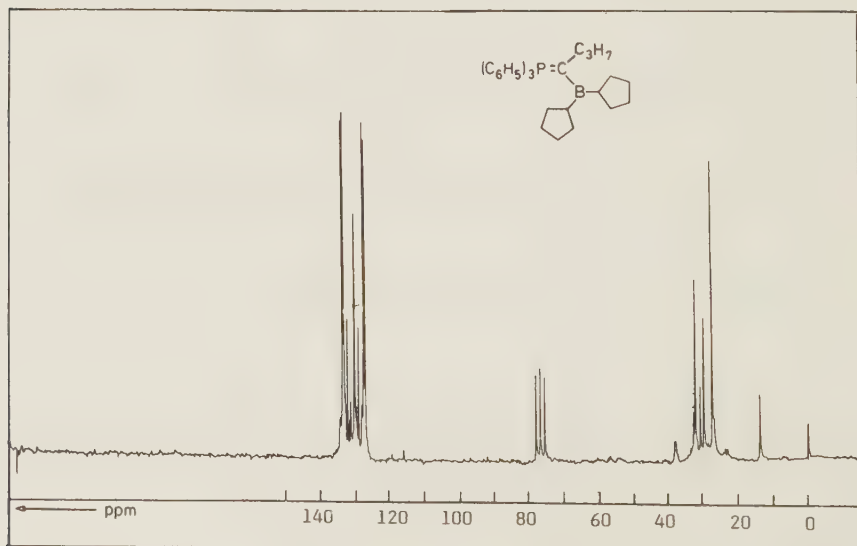


Abb. 7 ^{13}C -NMR (100 MHz) von 53e in CDCl_3 bei 25°C

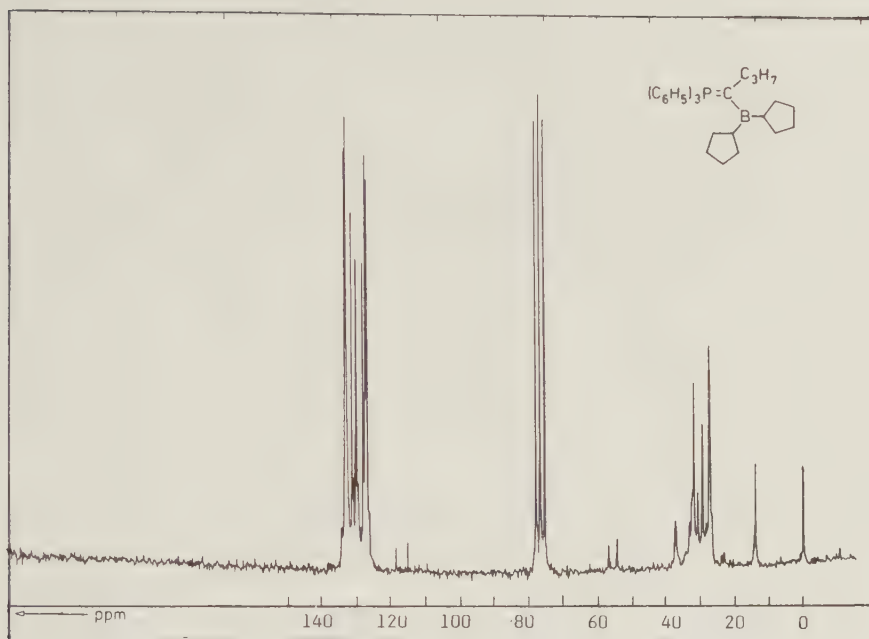


Abb. 8 ^{13}C -NMR (100 MHz) von 53e in $CDCl_3$ bei $-50^\circ C$

In der Tabelle 5 sind für einige der Ylide 53 die Absorptionen des ylidischen Kohlenstoffs im ^{13}C -NMR (100 MHz) und die Kopplungskonstanten $^1J_{(PC)}$ zusammengefaßt und mit bekannten Daten der entsprechenden reaktiven Ylide 49 verglichen.

Tabelle 5

	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^1 \\ \searrow \text{BR}_2^2 \end{array} \quad [1]$		$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^1 \\ \searrow \text{H} \end{array} \quad [2]$	
	$^{13}\text{C}(\text{P}=\text{C})$	$J_{(\text{PC})} \text{ i.Hz}$	$^{13}\text{C}(\text{P}=\text{C})$	$J_{(\text{PC})} \text{ i.Hz}$
a	38.8	60	4.1	51.9 ^{47c)}
b	46.0	63	3.2	110.7 ^{47b)}
c	46.2	64	—	—
d	56.8	64	—	—
e	56.0 ^[4]	61	28.0	128.0 ^{47b)}

[1] in CDCl_3 [2] in C_6D_6 [3] Meßtemperatur -60°C [4] -55°C

2.2.5. Massenspektren ⁵⁷⁾

Die Verbindungen 53 zeigen ohne Ausnahme im Elektronenstoß Massenspektrum ein Molekülion, das einen für ein Molekül mit einem Bor-Atom charakteristischen Molekülionencluster bildet. Durch die Existenz des ^{10}B -Isotops mit einer natürlichen Häufigkeit von 19.6 % neben dem ^{11}B -Isotop (80.4 %) besitzt das Molekülion neben dem Isotopenpeak des ^{13}C -Isotops einen um eine Masseneinheit kleineren Peak für das ^{10}B -Isotop. Es erscheint somit ein charakteristisches Triplet für das Molekülion, in welchem das Verhältnis zwischen Molekülpeak und ^{10}B -Isotopenpeak ungefähr 4:1 beträgt. In der Tabelle 6 sind die Massenzahlen, Intensitäten und Verhältnisse im Molekülionencluster zusammengefaßt. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Molekülionencluster der Ylide 53g und 53d.

Tabelle 6

Massen, Intensitäten und Intensitätsverhältnisse der Massenspektren der Phosphorane 53 im Molekülionbereich

53	m/e im Molekülionbereich				Verhältnis
	$M^{+}-1$	M^{+}	$M^{+}+1$	Int.% im M^{+} -Bereich	
a	423	424	425	23.2, 100, 32.9	1:4.3:1.4
b	437	438	439	22, 100, 29	1:4.2:1.1
c	441	442	443	23, 100, 25	1:4.3:1.15
d	451	452	453	24, 100, 30	1:4.3:1.6
e	465	466	467	25.3, 100, 33.7	1:3.95:1.3
f	493	494	495	31.2, 100, 37.5	1:3.2:1.2
g	499	500	501	23.8, 100, 35.7	1:4.2:1.5
h	503	504	505	22.5, 100, 35	1:4.5:1.8
i	528	529	530	20.8, 100, 31.5	1:4.8:1.5

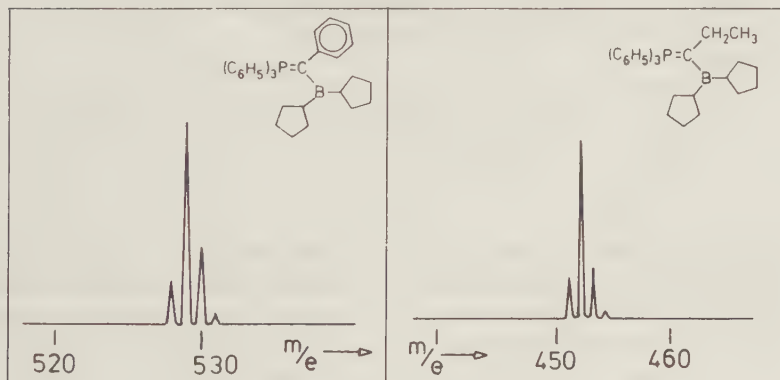
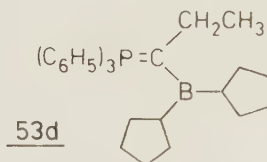


Abb. 9 und 10 MS im Molekülionbereich von 53g und 53d

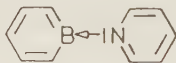
2.6.6. Röntgenstrukturanalyse von 1-(Dicyclopentylboryl)propyli-
dentriphenylphosphoran 53d

Den Beweis, daß die Phosphorane 53 in der bisher angenommenen Gestalt als Monomere und nicht als Dimere oder Trimere vorliegen, ermöglichte eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen der Verbindung 53d (Abb. 10a), die von Prof. Dr. H. Nöth aus München angefertigt wurde.

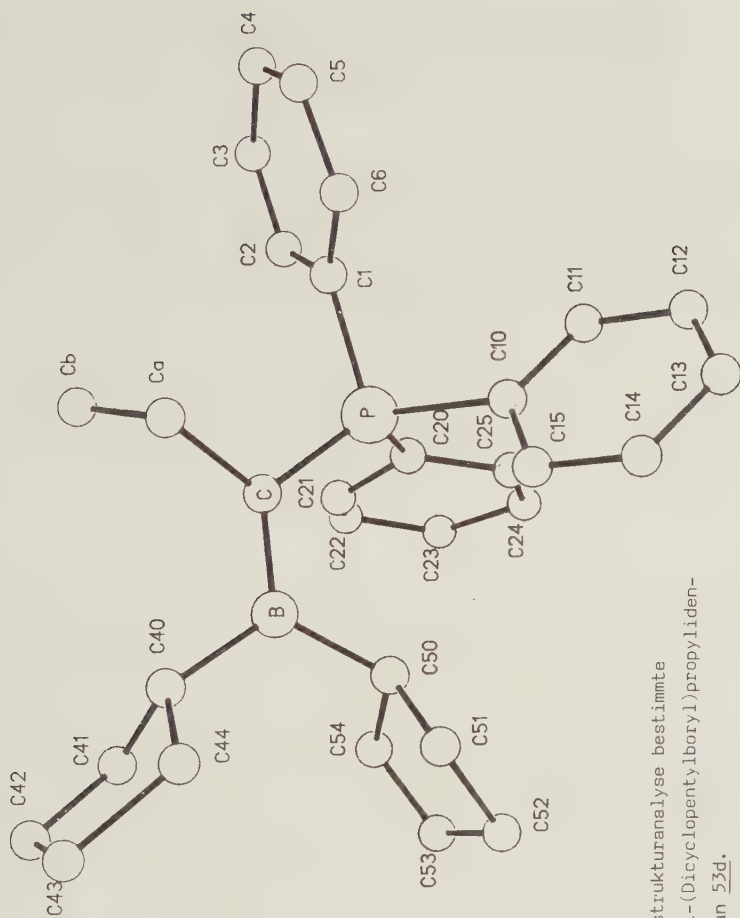


Der Phosphor, der ylidische Kohlenstoff und das Bor liegen wie vorausgesagt in einer Ebene (vgl. Kap. 1.4.), was die optimale Wechselwirkung zwischen dem leeren p-Orbital am Bor und dem besetzten Orbital am Ylid Kohlenstoff erst ermöglicht.

Interessant ist die Bindungslänge von 1.48 Å zwischen dem Bor und dem Ylid Kohlenstoff. Dieser Abstand weicht deutlich von dem für B-C Einfachbindungen inzwischen als sicher geltenden Abstand von 1.56 Å ab und wird zum Beispiel auch in dem aromatischen Bora-benzol (als Pyridinkomplex) gefunden.



Dieser kurze Abstand bestätigt die Vorhersagen, die bereits durch die Daten der Phosphor und Bor Kernresonanz getroffen werden konnten, daß in den Phosphoranen 53 ein starker Doppelbindungscharakter bei der Bindung zwischen Ylid C-Atom und dem Bor vorliegt.

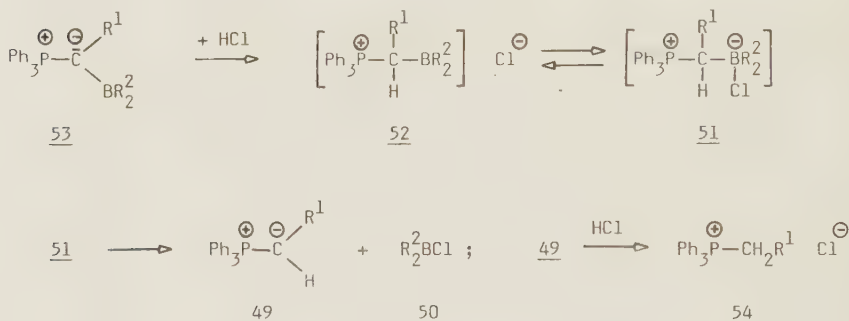


Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte
Konstitution von 1-(Dicyclopentylboryl)propylen-
triphenylphosphoran 53d.

2.3. Reaktionen von 1-(Dialkylboryl)alkylidetriphenylphosphoranen

2.3.1. Umsetzung von 53 mit Säuren

Ylide reagieren als Basen in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion mit Säuren zu den entsprechenden, ihnen zugrunde liegenden Phosphoniumsalzen. Durch Addition von trockenem Chlorwasserstoff an die Ylide 53 müßten die Phosphoniumsalze 52 oder wahrscheinlicher die Betaine 51, die auf diese Weise erstmals darstellbar wären, entstehen.



Leitet man durch eine Lösung von 53 in Diethylether oder THF bei 0°C einen schwachen Strom von Chlorwasserstoff, beobachtet man eine spontane Entfärbung der gelb bis orange gefärbten Ylidlösung. Unterbricht man die Gaszufuhr und erwärmt das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur, beginnt sich nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff abzuscheiden.

Isoliert man die ausgefallene Substanz und untersucht sie NMR-spektroskopisch, stellt man fest, daß es sich bei dem Feststoff nicht um die Verbindungen 51 oder 52 handelt, sondern um das Phosphoniumsalz 54. Offenbar erfolgte eine Umkehr der Bildungsreaktion von 53 nicht nur bis zur Stufe des Betains 51, sondern eine vollständige Rückreaktion von 53 über die Zwischenstufen 52 und 51 zum Ylid 49, das mit HCl zum Phosphoniumsalz 54 weiterreagiert. Offensichtlich ist das Betain 51, das als Zwischenstufe

durchlaufen werden muß, bei Raumtemperatur zu instabil und zerfällt spontan in das Ylid 49 und Halogenboran 50.

Tabelle 7 zeigt die durch Umkehrung der Bildungsreaktion einiger Ylide 53 erhaltenen Salze 54.

Tabelle 7

Triphenylalkylphosphoniumchloride 54 durch Reaktion der Phosphorane 53 mit Chlorwasserstoff

<u>53</u>	R ¹	<u>54</u>	Ausb. an <u>54</u> in %	$\delta^{31}\text{P}$
b	CH ₃	b	75	+26.0
c	CH ₃	b	78	+26.0
d	C ₂ H ₅	c	98	+23.8
g	C ₆ H ₅	f	100	+23.2

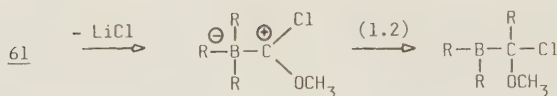
Zum Beweis dieser Umkehrungsreaktion wurde zusätzlich das neben dem Phosphoran 49 entstehende Dicyclopentylchlorboran 50 im Falle von 53g nachgewiesen. Dieser Nachweis erfolgte nach einer von Brown und Carlson entwickelten Methode der Umlagerung von Organoboranen mit dem Anion des 1,1-Dichlormethyl-methyl-äthers (DCME-Reaktion) ⁵⁸⁾.

Das Carbanion 60 addiert sich zunächst an die Elektronenmangelverbindung zum at-Komplex 61, in dem nach dem Wittig'schen at-onium-Konzept die organischen Substituenten am Bor anionisch gelockert sind. Durch Abspaltung von Lithiumchlorid entsteht das at-Ylid 62 und aus diesem durch eine Reihe von 1.2-Verschiebungen ein Austausch der Reste R am Bor gegen die des benachbarten Kohlenstoffs. Die Verbindung 65 ergibt durch Oxidation den tertiären Alkohol 66.



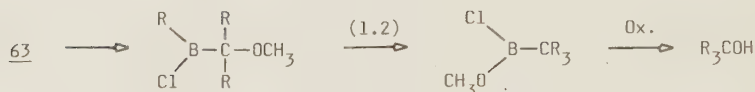
60

at-Komplex 61



at-Ylid 62

63



64

65

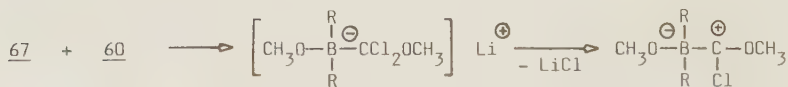
66

Bei der Umsetzung der Dialkylhalogenborane, die vorher mit Methanol in die Dialkylborinate 67 überführt werden, bleibt die Wanderung der organischen Reste am Bor, ausgehend vom at-Komplex 68 über das at-Ylid 69 und die Stufe 70 bei dem α -Chlorboronsäureester 71 stehen. Die Oxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid ergibt dann die Ketone 72 (59, 60, 61).



50

67



68

69



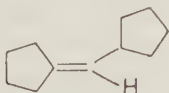
70

71

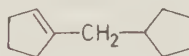
72

Nach der Umlagerung und Oxidation findet man im Filtrat der Reaktionslösung von 53g mit HCl das aus dem Dicyclopentylchlorboran hervorgegangene Dicyclopentylketon 72 (R = Cyclopentyl), das durch IR, GC und GC/MS Daten eindeutig bewiesen wurde. Damit waren beiden Produkte der Umkehrungsreaktion identifiziert.

Zusätzlich zum Keton findet man jedoch noch eine zweite Verbindung, die sich im ^1H -NMR durch ein Triplet im Bereich von $\delta = 5.2$ ppm als Olefin zu erkennen gibt. Im GC/MS Spektrum ergibt sich für das unbekannte Olefin eine Molekülmasse von 150. Das Protonenresonanzspektrum, die Molmasse 150 und das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum deckten sich mit den Daten einer Substanz 73, die von früheren Untersuchungen der Umlagerung von Bis(1.3.-Diphenylimidazolidin-2, Wanzlik Carben) mit Trialkylboranen erhalten wurde ⁶²⁾ und in zwei Isomeren vorliegt, 73a und 73b im Verhältnis 4:1.

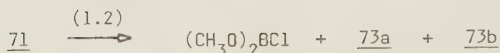
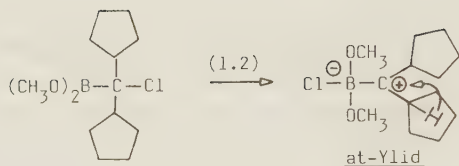


73 a



73 b

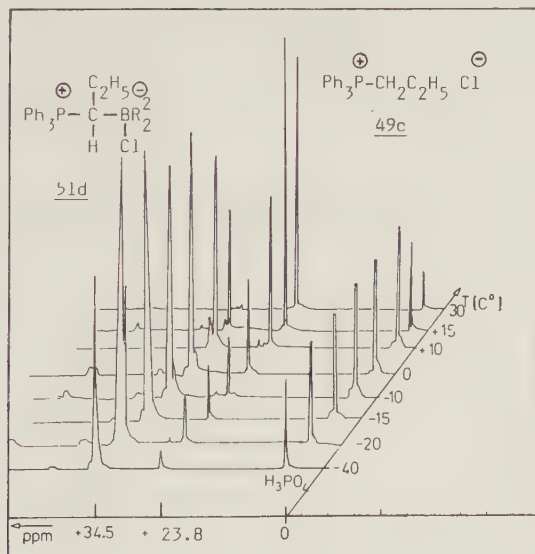
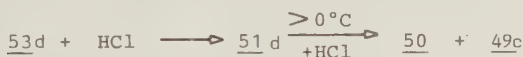
Olefinische Nebenprodukte wurden auch von Brown und Mitarbeitern bei der Umlagerung von Di-Norbornyl-Chlorboran nach der DCME-Methode erhalten ⁵⁹⁾. Die Entstehung von 73 läßt sich unter der Annahme erklären, daß, analog zu der Reaktion mit Wanzlik Carben, eine at-Ylid Zwischenstufe durchlaufen wird, die durch Wanderung des Chloridions in 71 zum benachbarten Bor entsteht. Durch eine 1.2 Hydridverschiebung eines zum carbokationischen Kohlenstoff α -ständigen H-Atoms eines Cyclopentylrings unter gleichzeitiger Eliminierung von Dimethoxychlorboran entsteht das Olefin 73a bzw. durch eine nachfolgende Hydridverschiebung das Isomere 73b.



Bei der Reaktion der Ylide 53 mit Chlorwasserstoff beobachtet man, daß eine Ausfällung des Phosphoniumsalzes erst bei Temperaturen oberhalb 0°C eintritt, während die Reaktionslösung bei Temperaturen unter 0°C klar blieb. Die Vermutung lag nahe, daß das Betain 51 unter Umständen unter 0°C stabil war und dann auch, wenn nicht isolierbar, zumindest spektroskopisch nachweisbar sein sollte. Dazu wurde die Umkehrungsreaktion im ^{31}P Kernresonanzspektrum verfolgt. Eine Lösung von 53d in einem Gemisch aus CDCl_3 und THF wurde in einem NMR-Röhrchen bei -78°C mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diäthyläther versetzt, und anschließend sofort bei -45°C im ^{31}P -NMR vermessen. Das Signal des Ylids 53d bei $\delta = 27.0$ ppm war augenblicklich verschwunden und an dessen Stelle trat ein neues Signal bei $\delta = 34.5$ ppm. Diese Tieffeldverschiebung deutete auf einen gegenüber 53d stärker positivierten Phosphor hin, wie er durch Protonierung von 53d entstanden sein kann. Einen Anhaltspunkt dafür, daß das Betain 51 entstanden war, bieten die chemischen Verschiebungen der Alkylidentriphenylphosphoranborane, die ebenfalls in diesem Bereich absorbieren (^{19}C). Ein kleines, zweites Signal gehörte zum Phosphoniumsalz 54d, welches durch Zersetzung einer Spur 51 entstanden war. Auch nach längerer Zeit blieb das Spektrum bei der Meßtemperatur von -45°C unverändert, d.h., das Addukt 51 war bei dieser Temperatur stabil und es war keinerlei Dissoziation in Ylid bzw. Phosphoniumsalz und Halogenboran zu beobachten. Beim langsamen Erwärmen beobachtet man bis zu einer Temperatur von 0°C keinerlei Abnahme des Signals bei 34.5 ppm, lediglich die Form des Signals für das Addukt 51 änderte sich dergestalt, daß bei -20°C ein

zweites, kleines Signal direkt neben dem von 51 zu beobachten war, das bei 0°C wieder verschwand. Zu welcher Verbindung das neue Signal gehörte, war nicht zu klären. Wahrscheinlich handelte es sich um Umordnungsprozesse innerhalb des Moleküls 51, da die chemische Verschiebung fast gleich der Verschiebung von 51 war. Ab einer Temperatur von ungefähr +10°C setzt langsam die Zersetzung von 51 ein und man kann ein Anwachsen der Signalintensität für das Phosphoniumsalz bei $\delta = 23.8$ ppm beobachten. Bei +15°C liegen Addukt und Salz zu ungefähr gleichen Anteilen vor, nach weiteren 15 Minuten bei 20°C ist nur noch etwa ein Viertel von 51 vorhanden, und nach weiteren 20 Minuten bei 30°C hat sich 51 vollständig in das Phosphoniumsalz umgewandelt (Abb.11).

Abb. 11 Temperaturabhängiges ^{31}P -NMR der Reaktion

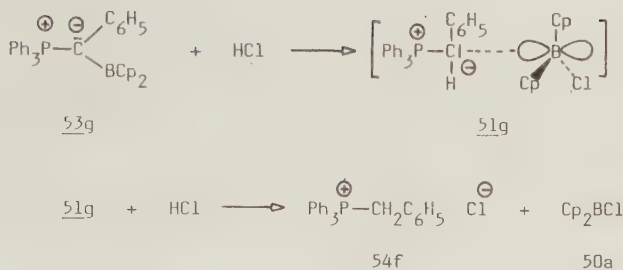


Auf diese Weise wurden auch für andere Ylide 53 die Absorptionen der dazugehörigen Betaine 51 bestimmt und gleichzeitig deren Existenz bei tiefer Temperatur bewiesen (Tabelle 8).

Tabelle 8 ^{31}P -NMR Daten der Betaine 51

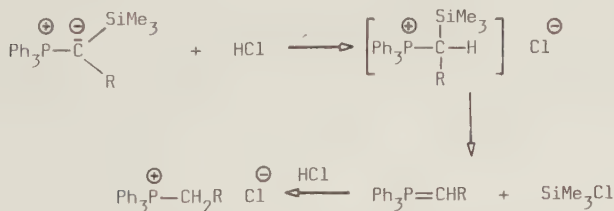
<u>51</u>	R^1	T in °C	$\delta^{31}\text{P}$
b	CH_3	-60	+34.0
c	CH_3	-45	+34.5
d	C_2H_5	-60	+34.3
g	C_6H_5	-80	--

Im Falle der phenylsubstituierten Verbindung 53g konnte der entsprechende at-onium-Komplex 51g nicht nachgewiesen werden. Selbst bei einer Temperatur von -80°C erschien sofort nach Zugabe der ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung als intensivstes Signal das des Benzyltriphenylphosphoniumchlorids und das Signal von 51g war nur als kleiner Peak bei $\delta = 38$ ppm erkennbar. Daraus folgte, daß das Betain 51g selbst bei tiefer Temperatur äußerst labil ist und sofort in Ylid und Halogenboran zerfällt. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist schwer zu finden, zumal vergleichbare Erfahrungen an ähnlich gebauten Systemen fehlen. Möglich wäre, daß durch den induktiv elektronenziehenden Phenylrest die Bindungselektronen der B-C-Ylidbindung durch den stärker positivierten Phosphor stärker beansprucht werden. Sobald das Boratom durch den Angriff des nucleophilen Chlor-Atoms koordinativ abgesättigt ist, liegt das Betain 51g nur noch als locker koordiniertes Assoziat aus Benzylidentryphenylphosphoran und Dicyclopentylchlorboran vor. Auf dieser Stufe wird das fast "frei" vorliegende Ylid von der starken Säure sofort zum Phosphoniumsalz 54g protoniert.



Cp = Cyclopentyl

Ein den Boryliden 53 ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber anorganischen Säuren wurde bei den Trimethylsilylalkylidentriphenylphosphoranen festgestellt. Bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff findet man auch hier neben den silylierten Phosphoniumsalzen eine teilweise Desilylierung des Phosphoniumsalzes durch einen nucleophilen Angriff des Chloridions an die Trimethylsilylgruppe. Durch Abspaltung von Trimethylchlorsilan entstehen die Alkylidentriphenylphosphorane zurück, aus denen das silylierte Ylid hergestellt wurde ⁶³).



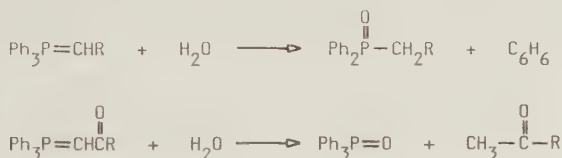
So wie die ³¹P-NMR Spektren das Vorliegen einer Phosphonium-Struktur im Reaktionsprodukt von 53 mit HCl beweisen, sollte ein analoges ¹¹B-Kernresonanzexperiment eine sichere Aussage darüber erlauben, ob wirklich, wie bisher angenommen, das Betain 51 vorliegt, oder nicht eventuell das Phosphoniumsalz 52. Dies war mit den Mitteln der ³¹P-NMR Spektroskopie nicht zu klären, da Betain und Salz ungefähr gleiche chemische Verschiebung aufweisen (vgl.

folgendes Kapitel). Durch den weiten Verschiebungsbereich unterschiedlicher Borverbindungen im ^{11}B -NMR sollte deutlich zwischen einem dreifach koordinierten Bor im Phosphoniumsalz und einem vierfach koordinierten Bor im Betain unterschieden werden können. Borane mit Koordinationszahl (KZ) 3 am Bor weisen meist eine chemische Verschiebung links von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Standard auf, während Borate mit KZ 4 meist rechts vom Standard absorbieren. Das analog zum ^{31}P -NMR durchgeführte ^{11}B -NMR Experiment ergibt jedoch selbst bei hoher Feldstärke (400 MHz) ein nur unbefriedigendes Ergebnis. Aus der Reaktion resultiert bei tiefer Temperatur ein extrem breites Resonanzsignal, das keine exakte Bestimmung des Absorptionsmaximums und damit der chemischen Verschiebung zuläßt. Zwar deutet sich ein Maximum des Signal rechts vom BF_3 an, was für eine Borat-Struktur spräche, aber es ist auf der anderen Seite bekannt, daß gerade dreifach koordinierte Borverbindungen wesentlich breitere Signale ergeben als die vierfach substituierten Borate. Das breite Signal würde dann eher auf ein Bor der KZ 3 hindeuten als auf ein Bor der KZ 4, zumal die bor-substituierten Phosphoniumsalze 80 (Kap. 2.3.4.2.) und die Salze 28 ⁴⁾ Signale mit großer Linienbreite ergeben, die eine Bestimmung der chemischen Verschiebung nicht ermöglichen. Da jedoch anzunehmen ist, daß sich das Boratom jeweils koordinativ absättigt, soweit das Anion nucleophil genug ist, ist im Fall des Chloridanions eher Struktur 51 als 52 anzunehmen, obwohl zu einer sicheren Aussage die Verschiebungen im ^{11}B -NMR notwendig wären.

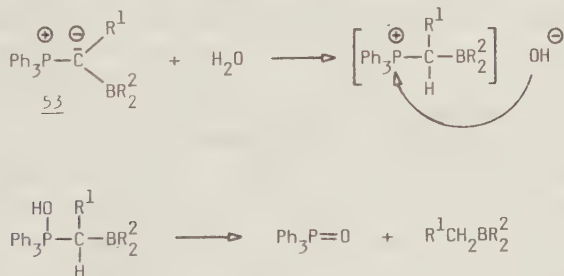
2.3.2. Umsetzungen des Ylids 53d mit Wasser

In einem weiteren Versuch wurde das Ylid 53d mit einer anderen protonenaciden Verbindung, nämlich Wasser umgesetzt. Bei den Alkylidentriphenylphosphoranen ist die hydrolytische Spaltung der P-C-Ylid Bindung eine präparativ wichtige Methode, diese Ylide in phosphorfremde Endprodukte überzuführen ^{64. 65)}. Dabei wird von den vier Substituenten am Phosphor immer der abgespalten, der

am besten resonanzstabilisiert oder am stärksten elektronegativ ist. So ergeben die reaktiven Alkylidentriphenylphosphorane Benzol und Diphenyl-alkyl-Phosphanoxide bei der Hydrolyse, während stabilisierte Ylide wie z.B. Acylalkylidentriphenylphosphorane in ein Keton und Triphenylphosphinoxid gespalten werden.

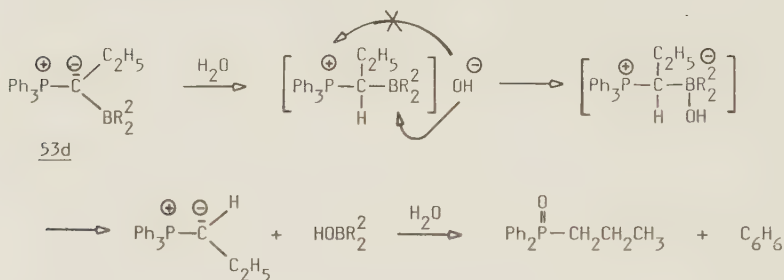


Nachdem sich Trialkylborane gegenüber Wasser relativ reaktions-träge verhalten ⁶⁶⁾ und die Ylide 53 ebenfalls resonanzstabilisierte Ylide darstellen, bestand prinzipiell die Möglichkeit der Hydrolyse der Phosphorane 53 analog zu den Acilyliden zu einem Trialkylboran und Triphenylphosphinoxid.



Bei der Umsetzung von 53d mit einer äquivalenten Menge Wasser wurde aber nicht Triphenylphosphinoxid und ein Trialkylboran isoliert, sondern das Produkt der Hydrolyse von Propylidentriphenylphosphoran ⁶⁷⁾, Diphenyl-propyl-Phosphanoxid. Die Entstehung dieser Verbindung war wiederum nur so zu erklären, daß nach der Protonierung, analog zur Reaktion mit HCl, der Angriff des Hydroxylions nicht am Phosphor, sondern am Boratom stattgefunden hatte. Das so entstandene Betain dissoziiert in Propylidentri-

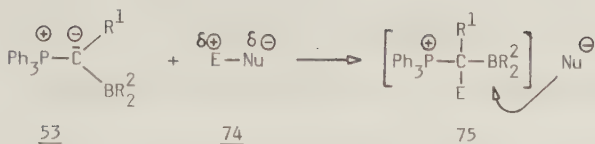
phenylphosphoran und Dialkylhydroxyboran. Das Ylid reagiert dann mit Wasser zum Phosphanoxid und Benzol ab.



2.3.3. Ein allgemeines Reaktionsschema für die Ylide 53

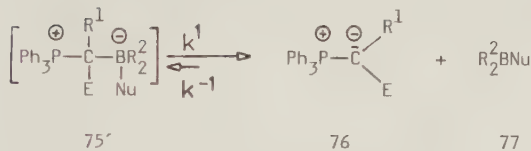
Nach den Erfahrungen bei den Reaktionen der Phosphorane 53 mit Chlorwasserstoff und Wasser zeichnet sich für die Ylide 53 ein ganz allgemeines Reaktionsschema b, das nachfolgend diskutiert und an Beispielen in den folgenden Kapiteln untermauert wird. Setzt man die Phosphorane 53 mit aciden, polaren oder polarisierbaren Reaktionspartner 74 um, erfolgt eine Addition von 74 auf einem von zwei möglichen Reaktionswegen.

Weg 1: Zuerst reagiert der elektrophile Teil von 74 mit dem carbanionischen Zentrum von 53 unter Addition zum Phosponiumsalz 75. Während das Phosponiumion stabil bleibt, fällt für das Bor die Stabilisierung durch das freie Elektronenpaar des Ylid Kohlenstoffs weg. Es wird stark lewissauer und erstrebt eine koordinative Absättigung durch Ausweitung seiner Valenz. Dies wird durch die Addition des nucleophilen Teils von 74 an das Bor erreicht. Der entstehende, instabile at-onium-Komplex 75' zerfällt dann in das Ylid 76 und das Boran 77. Wie später bei der Umsetzung von 53 mit Alkylhalogeniden noch festgestellt wird, scheint zwischen dem Betain 75 und dem Ylid 76 und dem Boran 77 ein Gleichgewicht vorhanden zu sein, welches stark auf der Seite von Ylid und Boran liegt ($k^1 > k^{-1}$).

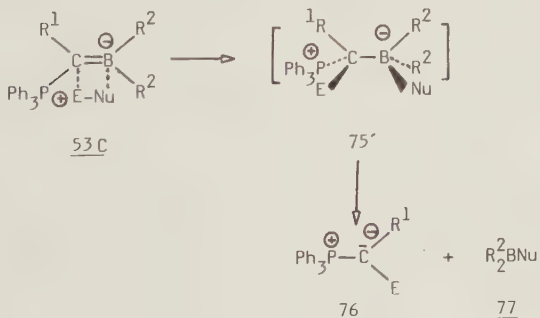


E = Elektrophil

Nu = Nucleophil



Die Ylide 76 gehen dann mit 74 eine Folgereaktion ein oder werden durch Reaktion mit einem zweiten Reaktionspartner abgefangen.
Weg 2: Neben der Addition von 74 an 53 in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ist auch ein Synchronmechanismus denkbar, bei dem gewissermaßen eine Addition an die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung gemäß der Resonanzformel 53C stattfindet. Der entstehende at-onium-Komplex reagiert dann wie besprochen weiter.

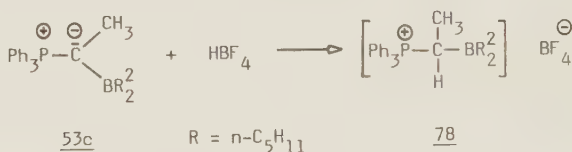


2.3.4. Die Wahl des geeigneten Anions zur Synthese borhaltiger Phosphoniumsalze

2.3.4.1. Umsetzung von 53 mit Tetrafluorborwasserstoffsäure

Durch die Auswahl einer Säure, die ein nicht nucleophiles Anion besitzt und damit die Entstehung des Betains 51 durch Addition an das Boratom unmöglich macht, bestand prinzipiell die Möglichkeit zum Zugang zu Phosphoniumsalzen mit einem Dialkylborylrest als Substituent am α -Kohlenstoff, die auch bei Raumtemperatur beständig und damit isolierbar sind.

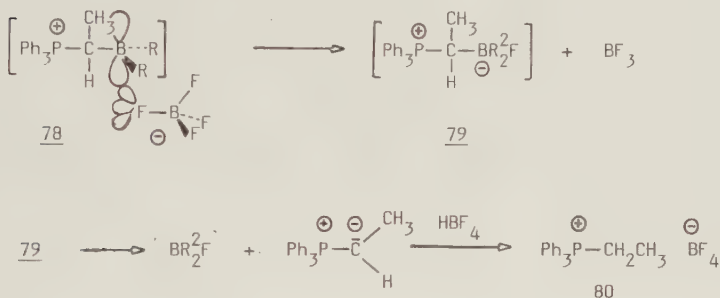
Dazu wurde zunächst das Ylid 53c mit Tetrafluorborwasserstoffsäure umgesetzt, deren Anion keine nucleophilen Eigenschaften besitzt. Aus 53c sollte damit das Dialkylboryläthyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborat 78 entstehen.



Das aus der ätherischen Lösung ausgefallene Salz entsprach aber nach den Kernresonanzspektren und dem IR-Spektrum nicht einem Salz der Struktur 78, sondern dem Äthyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborat 80.

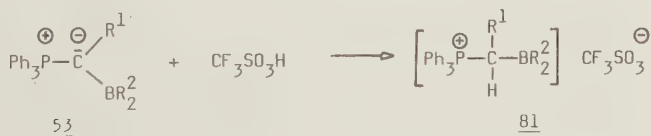
Für die Entstehung von 80 mußten zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Einmal, daß in der Tetrafluorborwasserstoffsäure gelöster Fluorwasserstoff eine Reaktion analog zum Chlorwasserstoff ausgelöst hat und so das borfreie Salz 80 entstanden ist. Da das Salz 80 aber quantitativ entsteht, und die eingesetzte Säure sicher nicht zu 100 % aus HF bestand, muß die zweite Möglichkeit in Betracht gezogen werden, wonach ein Fluoratom des Tetrafluoroborats in Wechselwirkung mit dem leeren Orbital am Bor steht und es zu einem Austausch eines Fluoridions vom Tetrafluoroborat zum Borylrest des anfänglich gebildeten Salzes 78 kommt. Dies ist möglich, da wiederum nach Wittig die Liganden am

vierfach koordinierten Bor anionisch gelockert sind. Das durch die Fluoridübertragung entstehende Betain 79 zerfällt wieder analog zum Betain 51 in Ylid und Fluorboran. Durch Protonierung des Ylids mit HBF_4 entsteht dann das Phosphoniumsalz 80.



2.3.4.2. Umsetzung der Phosphorane 53 mit Trifluormethansulfonsäure

Als zweite Säure mit einem nicht nuclephilen Gegenion zur Synthese borhaltiger Phosphoniumsalze wurde Trifluormethansulfonsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, mit Yliden 53 umgesetzt. Tropft man in eine auf -78°C gekühlte Lösung eines Ylids 53 in Äther langsam die äquivalente Menge der Sulfonsäure, bildet sich ein weißer Feststoff, der nach ^1H , ^{31}P und IR-Spektren dem gesuchten Phosphoniumsalz 81 entspricht.



Es handelt sich bei den Salzen 81 im Fall cyclischer Reste am Bor um kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen und extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind. Für aliphatische Reste am Bor sind die Salze nach Eindampfen des Äthers nicht in kristalliner Form zu erhalten, sondern nur in Form zäher Öle, die auch aus unpolaren Solventien nicht zu kristallisieren sind. Im ^{31}P -NMR beobachtet man chemische Verschiebungen im Bereich der Betaine 51 und der Alkylidentriphenylphosphoranborane ²⁶). Im ^1H -NMR ist deutlich das Methinproton als Multipllett im Bereich zwischen $\delta = 3.5$ und 4.0 ppm zu sehen. In der Tabelle 9 sind die dargestellten Salze 81 zusammengefaßt. In den Abbildungen 12 und 13 sind die ^1H -NMR Spektren von 81a und 81d zu sehen.

Tabelle 9

1-(Dialkylboryl)-alkyltriphenylphosphoniumtrifluormethansulfonate 81 aus Phosphoranen 53 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

81	R ¹	R ²	Ausb. %	$\delta^{31}\text{P}$
a	H	c-C ₅ H ₉	94	+25
b	CH ₃	c-C ₅ H ₉	76	+33.4
c	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	79	+33.1
d	C ₂ H ₅	c-C ₅ H ₉	95	33.7
e	C ₆ H ₅	c-C ₅ H ₉	-	-

Im Falle der phenylsubstituierten Verbindung 53g konnte analog zur Umsetzung von 53g mit Chlorwasserstoff kein Phosphoniumsalz 81 erhalten werden, sondern nur das Benzyltriphenylphosphonium-Sulfonat 82, das mit Kalignost (NaBPh_4) in sein Tetraphenylborat überführt wurde. Auch in diesem Fall muß die B-C (Ylid)-Bindung durch den Phenylrest so gelockert werden, daß das stärker elektrophile Bor selbst von dem schwachen Nucleophil Trifluormethan-

sulfonat angegriffen wird und über die Entstehung des Betains wieder die Dissoziation in Ylid und Boran eingeleitet wird.

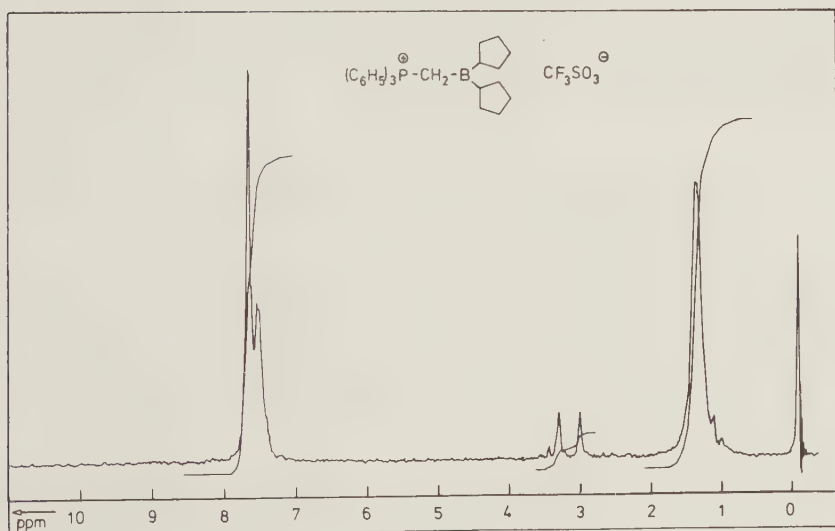
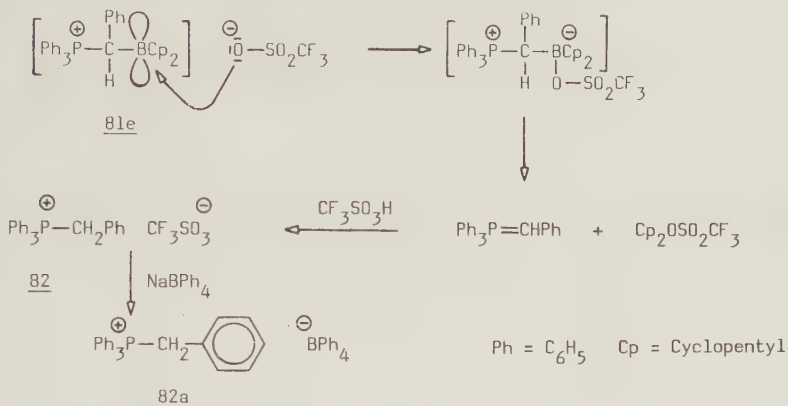


Abb. 12: ¹H-NMR (60 MHz) von 81a in CDCl₃

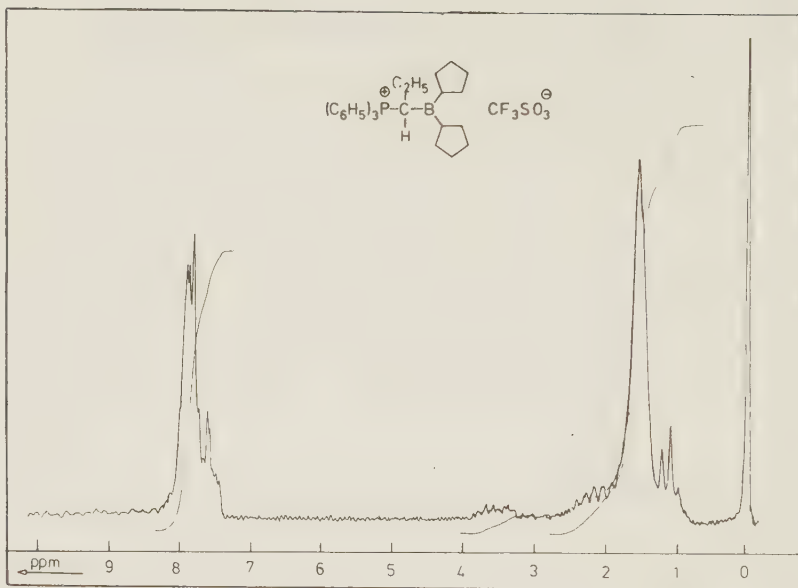
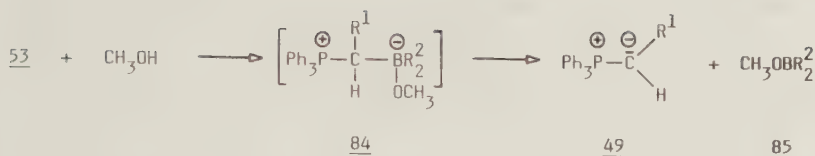


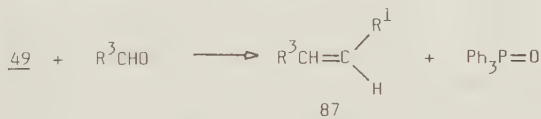
Abb. 13: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) von **81d** in CDCl_3

2.3.5. Reaktionen der Phosphorane **53** mit Alkoholen, Deborylierung plus Wittig-Reaktion

In den bisher beschriebenen Versuchen wurden die borsubstituierten Phosphorane **53** nur mit verschiedenen Brönstedt-Säuren zur Reaktion gebracht. Um das auf der Seite 56 aufgestellte Reaktionsschema weiter zu festigen, wurden die Ylide **53** mit Methanol als acidem und polarem Reagens umgesetzt ($\text{E} = \text{H}^+$, $\text{Nu} = \text{CH}_3\text{O}^-$). Von dem reaktiven Ylid Methylenphosphoran ist bekannt, daß es mit Methanol zu einem relativ stabilen Salz reagiert⁶⁸). **53** sollte jedoch durch Protonierung des ylidischen Kohlenstoffs und durch nucleophilen Angriff des Methanols auf das lewissaure Bor zum Betain **84** reagieren, welches wieder in das reaktive Alkylidenphosphoran **49** und das Dialkylborinat **85** zerfällt.



Durch Zugabe einer äquivalenten Menge Aldehyd 86 nach der Reaktion von 53 mit Methanol konnte das Ylid 49 durch Wittig-Reaktion als das entsprechende Olefin nachgewiesen werden.



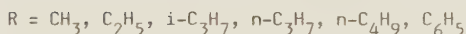
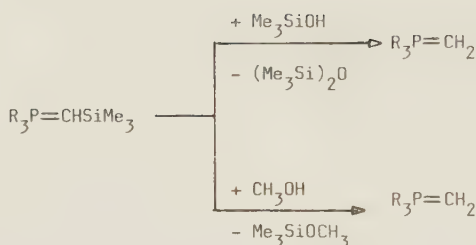
Aus 53b und 53d, Methanol und p-Methoxy-Benzaldehyd entstanden auf diesem Weg die Olefine 87a und 87b (Tabelle 10a).

Tabelle 10a

Olefine 87 durch Deborylierung von 53 mit Methanol und Wittig-Reaktion

53	R ¹	87	Struktur
b	CH ₃	a	
d	C ₂ H ₅	b	

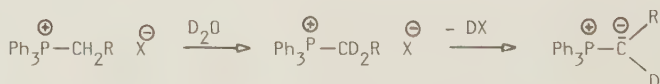
Analoges Verhalten von Yliden gegenüber Alkoholen wurde von H. Schmidbaur und W. Tronich bei der Umsetzung silylierter Phosphorane mit Methanol oder Trimethylsilanol beobachtet. Durch diese "Heterosiloxanmethode" wurden die entsprechend unsilylierten, reaktiven Alkylidenphosphorane in reiner Form dargestellt ⁶⁹⁾.



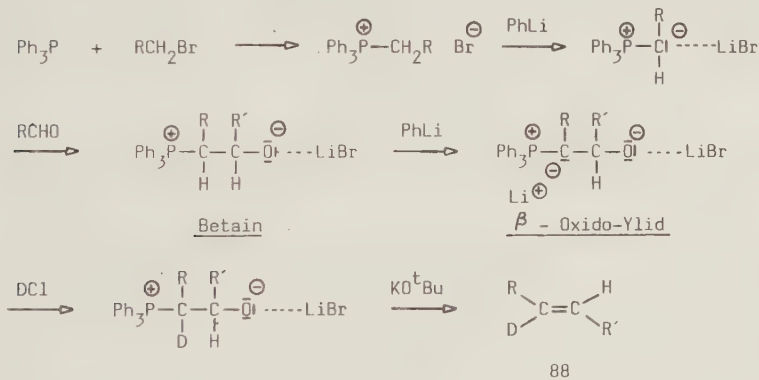
Die Verwendung der aciden Deutriumverbindung CH_3OD sollte über Oxydeborierung und nachfolgende Wittig-Reaktion die Synthese spezifisch an der Doppelbindung isotopenmarkierter Olefine ermöglichen. Von Interesse sind deuteriummarkierte Olefine bei der Reaktionsaufklärung, für spektroskopische Untersuchungen zur Zuordnung von Signalen, als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer deuterierter Verbindungen oder auch für Markierungsexperimente im biochemischen Bereich. Zur Synthese deuterierter Alkene über Wittig-Reaktion ergeben sich drei Möglichkeiten:

- 1) Umsetzung eines Ylids mit einem deuteriummarkierten Aldehyd ⁷⁰⁾.
- 2) Umsetzung eines D-markierten Ylids mit einem Aldehyd.
- 3) Wittig-Reaktion mit Ylid und Aldehyd und anschließende Einführung von Deuterium.

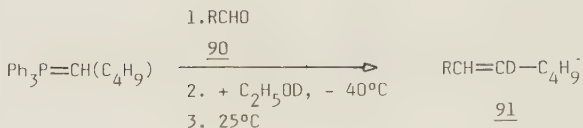
Die Methode 1 besitzt wegen der schlechten Zugänglichkeit deuterierter Aldehyde nur eine untergeordnete Bedeutung. Die bei 2 benötigten α -deuterierten Ylide erhält man durch H-D-Austausch der α -Protonen der korrespondierenden Phosphoniumsalze ⁷¹⁾ und anschließende Deprotonierung.



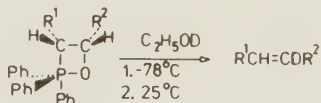
Auf diese Weise wird ein nahezu vollständiger Isotopenaustausch erreicht, jedoch nur unter Verwendung eines großen Überschusses an Deuteriumoxid. Zu den unter 3 genannten Methoden zählt zunächst eine von M. Schlosser und Mitarbeitern ⁷²⁾ entwickelte Reaktion zum Aufbau trisubstituierter Olefine über β -Oxido-Ylide, die SCOOPY-Reaktion (α -Substitution plus Carbonyl-Olefinierung via β -Oxido-Phosphorylide), in welcher ein β -Oxido-Ylid mit Deuteriumchlorid umgesetzt wird und nach Aktivierung mit Kalium-tert.-Butylat in einer Wittig-Reaktion das deuterierte Alken 88 entsteht ^{72b, 73)}.



Für $\text{R} = \text{CH}_3$ verläuft die Reaktion E - stereoselektiv ⁷²⁾. Die Verwendung von DCI zur Einführung des Deuteriums schränkt den praktischen Nutzen der Reaktion allerdings ein. Eine zweite Möglichkeit, die unter die Methode 3 fällt, wurde bei der Untersuchung des Mechanismus der Wittig-Reaktion gefunden. Nachdem Schlosser und Christmann ⁷⁵⁾ bei der Wittig-Reaktion in alkoholischen Solventien einen erhöhten E-Anteil der gebildeten Olefine beobachtet hatten, wurde dieses Ergebnis in einer gezielten Steuerung der Wittig-Reaktion des Ylids 89 mit dem Aldehyd 90 durch definierte Alkoholzugabe zu den aus beiden Reaktionspartnern gebildeten Betain-Lithiumbromid Addukt verwendet. Mit ungefähr 100 Äquivalenten Äthan-D-ol entstand das Olefin 91 in 47 %iger Ausbeute und wies einen Deuteriumgehalt von 65 % auf (Z:E = 46:54) ⁷⁶⁾.

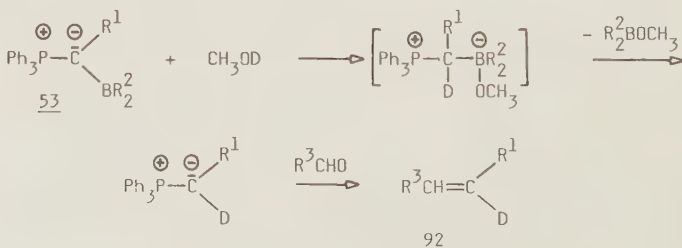


Unabhängig davon erhielten H.J. Bestmann und W. Downey ⁷⁷⁾ völlig analoge Resultate bei der Einwirkung deuterierten Äthanol auf Oxaphosphetane bei -78°C . Dabei war nicht nur der E-Anteil des entstandenen Olefins auf über 50 % angestiegen, sondern das E-Olefin zeigte auch einen höheren Deuteriumeinbau als das Z-Isomere.



Trotz ihrer einfachen Durchführbarkeit ist der präparative Nutzen dieser Reaktion eingeschränkt. Zum einen werden große Mengen Äthan-[D]-ol benötigt, zum anderen sind Ausbeute und Stereospezifität der Reaktion unbefriedigend und das Produkt enthält noch erhebliche Mengen der undeuterierten Verbindung.

Mit der Umsetzung von 1-(Dialkylboryl)alkylidetriphenylphosphoranen 53 mit Deuteriomethanol, gefolgt von einer Wittig-Reaktion mit einem Aldehyd, konnte ein Verfahren gefunden werden, das die Synthese deuterierter Alkene 92 in relativ guten Ausbeuten und mit hohen Deuterium-Einbauraten ermöglicht.



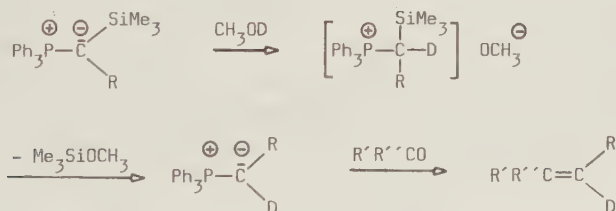
In der Tabelle 10b sind die auf diesem Weg dargestellten Olefine 92 zusammengefaßt.

Tabelle 10b

Deuterierte Olefine durch Deborylierung mit CH_3OD und Wittig-Reaktion

53	R^1	R^3	92	Ausb. %	D-Einbau %
d	C_2H_5	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	a	87	70
d	C_2H_5	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ 	b	84	71
g	C_6H_5	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	c	77	76

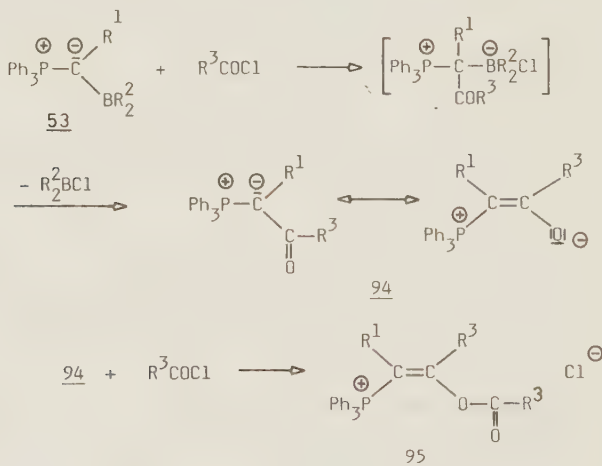
Völlig identisch verläuft wieder die Reaktion der 1-(Trimethylsilyl)-alkylidetriphenylphosphorane 93 mit Deuteriomethanol und Aldehyden bzw. Ketonen ⁷⁸⁾.



Wegen der leichteren Verfügbarkeit von Trimethylchlorsilan und der damit einfacheren und billigeren Synthese der Ylide 93 ist diese Reaktion der mit den Yliden 53 vorzuziehen, zumals sie zu noch höheren Deuterium-Einbauraten führt.

2.3.6. Reaktionen von 1-(Dialkylboryl)alkylidentriphenylphosphanen mit Säurechloriden

Nach den Ergebnissen der letzten Kapitel sollte aus den Phosphoranen 53 und Carbonsäurechloriden durch Austausch der Borylgruppe gegen den Acyl-Rest aus dem Säurechlorid 1-Acylalkylidentriphenylphosphorane entstehen. Man erhält jedoch nicht die erwarteten Acylylide 94, sondern isoliert die 1-Acyloxi-vinyl-Phosphoniumsalze 95, die nur durch eine Folgereaktion des entstandenen Acylylids 94 mit weiterem Säurechlorid entstanden sein können.



Auch wenn das Ylid 53 gegenüber dem Säurechlorid in doppelter Konzentration vorlag, wurden stets die Salze 95 und nicht die Ylide 94 gefunden. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die Reaktion des Säurechlorids mit 53 sehr langsam verläuft, die des Acylylids 94 mit dem Säurechlorid jedoch sehr viel schneller. Dadurch ist immer ein Überschuß an Säurechlorid gegenüber dem entstandenen Acylylid vorhanden, der immer zur Synthese von 95 führt. Über die bevorzugte O-Acylierung gegenüber einem elektrophilen Angriff am α -C-Atom der ambidenten Ylide 94 wird in der

Literatur berichtet ^{79, 80}). Die durch Umsetzung von 2 Mol Säurechlorid mit 53 erhaltenen Salze 95 sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

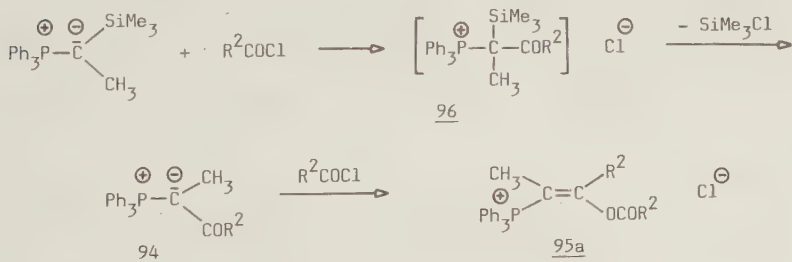
Tabelle 11

1-Acyloxi-1-alkyl-2-triphenylphosphonium-2-alken-chloride 95 durch Umsetzung von 53 mit Säurechloriden.

53	R ¹	R ³	95	Ausb. %	Schmp. °C
b	CH ₃	C ₆ H ₅	a	83	214-217 ¹
g	C ₆ H ₅	CH ₃	b	72	181-184 ¹
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	c	85	138-140

1) Schmelzpunkt der Hexafluorophosphate

Die silylierten Alkylidentriphenylphosphorane reagieren wieder analog. Auch hier wurde bei der Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-äthyltriphenylphosphoran mit Benzoylchlorid über das Salz 96 als Zwischenstufe ein Austausch der Silylgruppe gegen den Acylrest beobachtet. Das entstehende Acylylid 94 setzt sich dann ebenfalls mit weiterem Säurechlorid zum Phosphoniumsalz 95a um ⁸¹⁾.

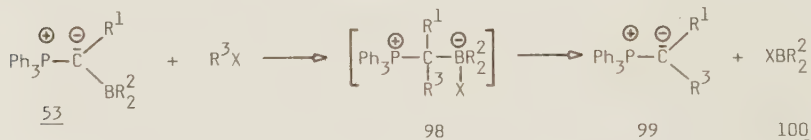


Das in vielen Fällen identische Reaktionsverhalten zwischen den 1-Trimethylsilylalkylidentriphenylphosphoranen und den 1-(Dialkyl-

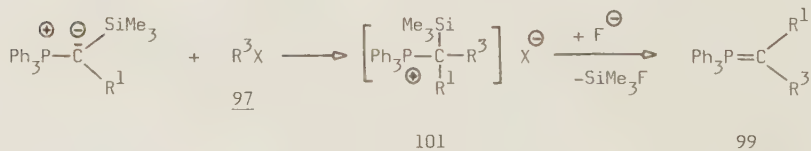
boryl)alkylidentriphenylphosphoranen 53 ist von der Schrägbeziehung im Periodensystem her betrachtet ⁸²⁾ nicht verwunderlich. Die Chemie des Bors ähnelt im allgemeinen der des Siliciums mehr als der seiner Homologen Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium. So läßt sich einer Reihe ähnlicher anorganischer Bor- und Siliciumverbindungen wie z.B. den Bor- und Kieselsäuren, den Hydriden, Halogeniden und Oxiden auch die Ähnlichkeit der organischen bor- bzw. siliciumsubstituierten Alkylidenphosphorane anfügen.

2.3.7. Reaktionen von Alkylhalogeniden mit den Yliden 53

Die Umsetzung der Ylide 53 mit Alkylhalogeniden 97 als polaren Verbindungen nach dem bisherigen Reaktionsschema sollte über den at-onium-Komplex 98 zu den dialkylsubstituierten Phosphoranen 99 und dem Halogenboran 100 führen.



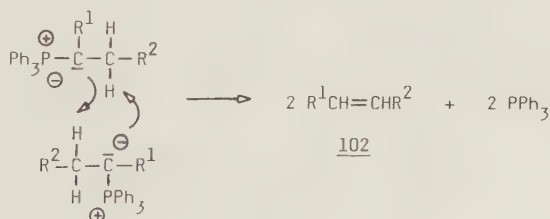
Bei den 1-(Trimethylsilyl)alkylidentriphenylphosphoranen führt die Reaktion mit Alkylhalogeniden zu stabilen, silylierten Phosphoniumsalzen 101, aus denen durch Desilylierung mit Cäsiumfluorid die Ylide 99 erhalten werden können ⁶⁵⁾.



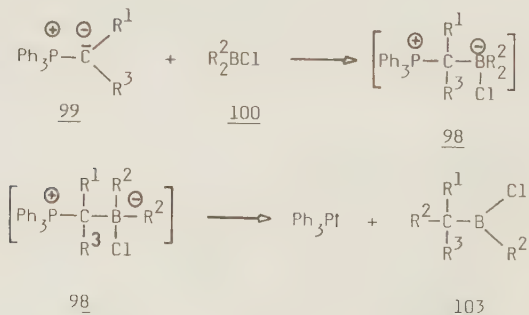
$\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Alkyl, Aryl}$

Da die Ylide 53 aber sicher kein Salz bilden, sondern das instabile Betain 98, könnten auf diesem Weg die nicht so einfach erhältlichen Ylide 99 dargestellt werden. Bei den vorangegangenen Reaktionen von 53 mit polaren Reagentien wurde das aus dem atonium-Komplex hervorgehende Ylid stets von einem weiteren Mol der Polaren Verbindung abgefangen. Im Falle der Reaktion von 53 mit Alkylhalogeniden 97 besteht die Möglichkeit ebenfalls, daß das Ylid 99 mit weiterem Halogenid 98 zum Trialkyl-substituierten Methylsalz reagiert, aber es ist anzunehmen, daß diese Reaktion aus sterischen Gründen zunächst sehr langsam verläuft und so das Ylid 99 über einen längeren Zeitraum in der Lösung unreaktiv vorhanden ist. Während der Reaktion von 53 mit den Alkylhalogeniden 97 beobachtet man, daß sich die Lösung zunehmend nach rot verfärbt (dies sprach für die Entstehung des Ylids 99), und daß langsam ein weißer Feststoff auszufallen beginnt. Während der gesamten Reaktionsdauer kann man in der Lösung durch den Tüpfeltest freies Triphenylphosphin nachweisen, das offensichtlich mit dem eingesetzten Alkylhalogenid zum entsprechenden Phosphoniumsalz abreagierte, wie die Analyse des ausgefallenen weißen Feststoffs zeigte. Dieser bestand aus einer Mischung mehrerer Phosphoniumsalze, von denen das aus Triphenylphosphin und 97 gebildete Salz die Hauptkomponente bildete.

Die Identifikation erfolgte durch ^1H und vor allem durch Vergleich des ^{31}P -NMR-Spektrums des Salzgemischs mit den ^{31}P -NMR Daten bekannter Phosphoniumsalze. Für die Freisetzung von Triphenylphosphin während der Umsetzung lassen sich zunächst zwei Möglichkeiten diskutieren. Eine Möglichkeit wäre ein Hofmann-Abbau der Ylide 99 durch gegenseitige β -Eliminierung unter intermolekularer Protonenwanderung von der β -Stellung in die α -Stellung zu den Alkenen 102 und PPh_3 ⁸³).



Da diese Reaktion jedoch nur an Yliden mit genügend beweglichen H-Atomen in der β -Stellung beobachtet wurde ⁸⁴⁾, die β -H-Atome in 99 aber nicht acid genug sein dürften, ist die Entstehung von PPh_3 auf diesem Weg unwahrscheinlich. Als zweite und wahrscheinlichere Möglichkeit der Abspaltung von PPh_3 ist folgender Weg denkbar: Das Halogenboran 100 und das Ylid 99 liegen in einem Gleichgewicht zusammen mit dem Betain 98, das stark auf die Seite von 99 und 100 verschoben ist. Ein geringer Anteil von 98 ist aber stets in der Lösung vorhanden. Nun sind nach dem Wittig'schen at-onium-Konzept die Liganden im at-Teil des at-onium-Komplex 98 durch die negative Ladung am Bor anionisch gelockert. Befindet sich gleichzeitig in der α -Stellung zum Bor an einem der vier Liganden um das Borzentrum eine gute Abgangsgruppe, wie sie z.B. auch PPh_3 darstellt, besitzen die gelockerten Liganden die Möglichkeit der Wanderung vom at-Teil in die α -Position zum Bor unter Verdrängung der Abgangsgruppe. Im Fall von 98 wandert der stärker negativierte Alkylrest sicher bevorzugt zum Halogenid. Unter Abspaltung von PPh_3 entsteht auf diesem Weg ein mit einem tertiären Alkylrest substituiertes Dialkylhalogenboran 103. Das aus dem Gleichgewicht entfernte Betain 98 wird wieder nachgebildet und es wird so eine Reaktion des an sich instabilen at-onium-Komplex 98 beobachtet. Durch Oxidation kann aus 103 dann neben dem primären Alkohol 104 der tertiäre Alkohol 105 mit drei verschiedenen Substituenten gewonnen und durch GC und GC/MS identifiziert werden (Tabelle 12).



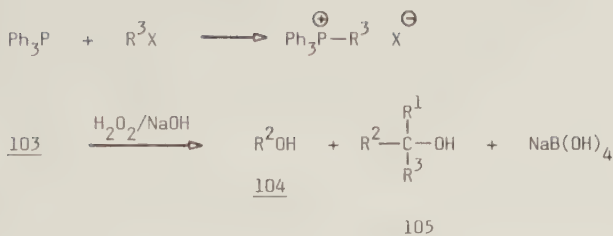
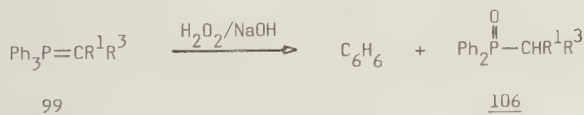


Tabelle 12

Durch Umlagerung der Betaine 98 und anschließende Oxidation entstandene tertiäre Alkohole 105

105	R ¹	R ²	R ³	Struktur
a	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$
b	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ -CH=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

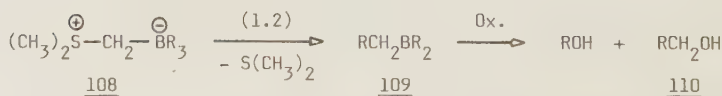
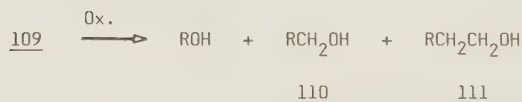
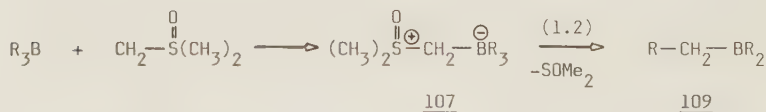
Nach der alkalischen Oxidation des Halogenborans 103 findet man in der Lösung auch das Produkt der alkalischen Hydrolyse des noch unumgesetzten Ylids 99, das betreffende Phosphanoxid 106, das somit auch das Vorliegen von 99 beweist.



Die Reaktion wurde für zwei Beispiele von R^3X durchgeführt, wobei im Fall für $R^3 = C_3H_7$ die Reaktionsprodukte 104 und 105 nur analytisch nachgewiesen wurden. Bei der Umsetzung von 53 mit Trimethylchlor- und Trimethylbromsilan sowie Benzylbromid als Alkylhalogenid wurde keine Umsetzung im Sinne des oben angeführten Reaktionsablaufs beobachtet. Mit den Halogensilanen trat auch nach 3 Wochen Reaktionszeit keine Umsetzung ein. Im Falle des Benzylbromids entstand zwar das Benzyl- und das Ethyltriphenylphosphoniumbromid, aber der entsprechende Alkohol 105 konnte nicht gefunden werden.

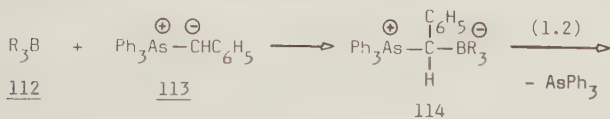
Derartige (1.2) Umlagerungen von at-onium-Komplexen 98 aus Yliden und Boranen unter Abspaltung der onium-Gruppierung als neutraler Spezies sind in der Literatur bekannt, neben den Umlagerungen von Boranen über Isonitrile, Kohlenmonoxid, Halogencarbene, α -Halogenäther u.a. ⁸⁵⁾, die alle über at-Komplexe als Zwischenstufen verlaufen.

At-onium-Komplexe aus Dimethylsulfonium- bzw. Dimethylsulfoxonium-methylid 107 und 108 ^{86, 87)} und Trialkylboranen reagieren unter Alkylwanderung und Abspaltung von Dimethylsulfid bzw. Dimethylsulfoxid zu den Boranen 109, die durch Oxidation die primären Alkohole 110 und 111 ergeben.

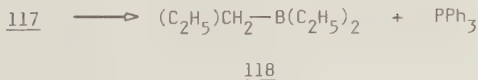
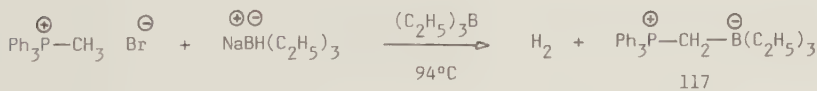


Der Alkohol 111 entsteht durch Reaktion des Borans 109 mit noch freiem Ylid und anschließender erneuter Umlagerung. Durch Verwendung des reaktiveren Dimethylsulfoniummethylds kann diese Nebenreaktion vermieden werden.

Die Umsetzung von Tri-n-hexylboran 112 mit Triphenylarsoniumbenzylid 113 verläuft nach dem gleichen Prinzip unter Austritt von Triphenylarsin aus dem at-onium-Komplex 114 und Bildung des primären und des doppelt homologisierten Alkohols 115 und 116 ⁸⁸⁾.

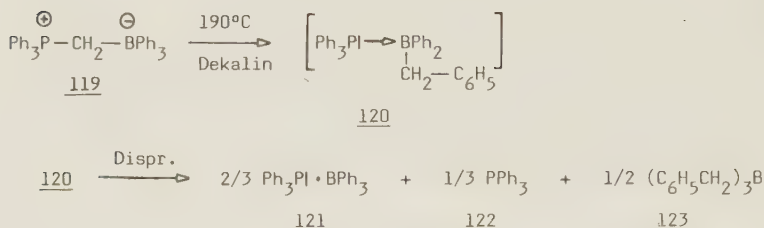


Mit Trimethylammoniummethyld und verschiedenen Trialkylboranen wurden diese Umlagerungen gleichfalls beobachtet ⁸⁹⁾, ebenso an Triphenylphosphoniumylden ⁹⁰⁾. Das aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und Natriumtriäthylborhydrid bei höherer Temperatur entstandene instabile Betain 117 aus Methylentriphenylphosphoran und Triäthylbor lagert unter Abspaltung von Triphenylphosphin zum Propyl-Diäthylboran 118 um.



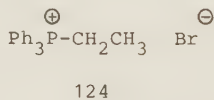
Erhitzt man das stabile Addukt aus Methylenphosphoran und Triphenylbor 119 in Decalin auf 190°C, so findet man die Verbindungen 121, 122 und 123 als Endprodukte der Thermolyse. Sie entstehen durch Disproportionierung des aus der Umlagerung von 119

entstandenen Komplex 120 aus Diphenyl-Benzyl-Boran und Triphenylphosphin ⁹⁰⁾.

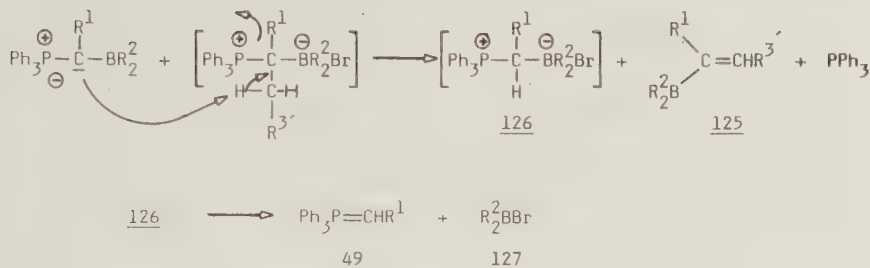


Bei der Umsetzung von 53 mit Alkylhalogeniden treten neben den beiden Hauptprodukten Phosphoniumsalz und tertiärer Alkohol 105 zahlreiche Nebenprodukte auf, die nicht alle aufgeklärt werden konnten und die einen doch sehr komplexen Reaktionsablauf andeuten, der ebenfalls nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt werden konnte.

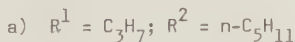
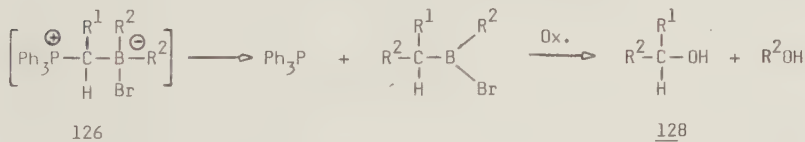
Bei beiden Reaktionen trat im Phosphoniumsalzgemisch als zweite Hauptkomponente das dem zur Reaktion gebrachten Ylid 53b korrespondierende Salz 124 auf.



Über die Entstehung dieses Salzes läßt sich nur theoretisch argumentieren, aber kein endgültig schlüssiger Beweis erbringen. Möglich wäre, daß noch unreaktiertes Ylid 53 als Base am Betain 98 in einer Art Hofmann Abbau angreift. Unter Abspaltung von PPh_3 entsteht das Vinylboran 125 und aus dem Phosphoran 53 das neue Betain 126, das wieder in Ylid 149 und Halogenboran 127 zerfällt. Durch Abspaltung eines aciden H-Atoms von einem der in der Lösung vorhandenen Phosphoniumsalze oder Betaine entsteht aus 49 das Salz 124.

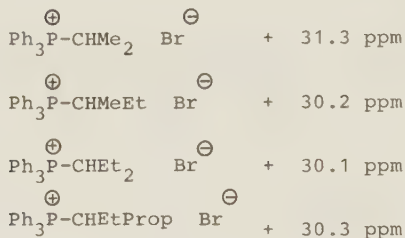


Daß das Betain 126 vorgelegen haben muß, beweist der sekundäre Alkohol 128, dem man im GC/MS neben dem primären Alkohol 104 und dem tertiären Carbinol 105 nachweisen kann, und der durch Umlagerung des Betains 126 analog zum Betain 98 gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung entsteht:

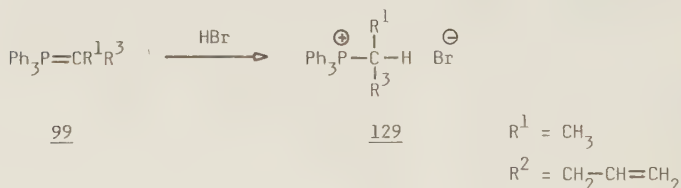


Bei der Umsetzung 53b mit Allylbromid $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ sind im Salzgemisch neben dem Allyltriphenylphosphoniumbromid und dem Äthyltriphenylphosphoniumbromid 124 noch zwei Salze vorhanden, die im ^{31}P -NMR bei $\delta = 30.9$ ppm und 36.3 ppm absorbierten und für die kein Vergleichsmaterial vorlag. Vergleicht man jedoch die ^{31}P -NMR-Daten verschiedener Phosphoniumsalze mit einem sekundären Alkylrest untereinander, stellt man fest, daß diese in einem Bereich zwischen 30 und 31 ppm absorbieren ⁹¹⁾.

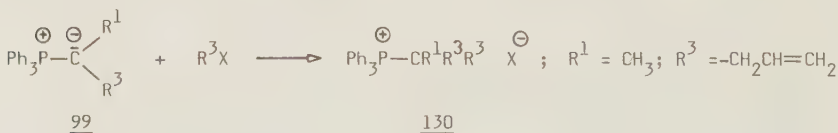
Einige Daten seien nachfolgend angegeben:



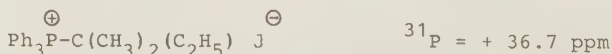
Aufgrund dieser Angaben lag es nahe, die Verbindung, die bei 30.3 ppm absorbierte, ebenfalls als sekundäres Phosphoniumsalz 129 einzustufen, das aus dem Ylid 99 durch Anlagerung eines Protons von einer der aciden Verbindungen (Salze, Betaine) durch Umylierung oder Deprotonierung entsteht.



Das bei $\delta = 36.3$ ppm auftretende Salz könnte einem Phosphoniumsalz 130 mit einem tertiären Rest zugeordnet werden, das durch Alkylierung von 99 mit einem weiteren Mol R^3X entsteht.



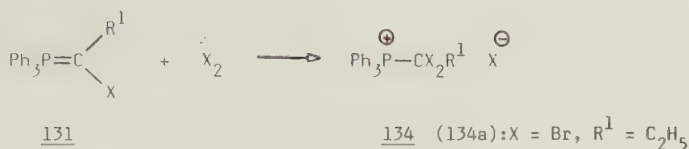
Ein in der Literatur bekanntes Beispiel weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 36.7$ ppm auf ⁹¹⁾.



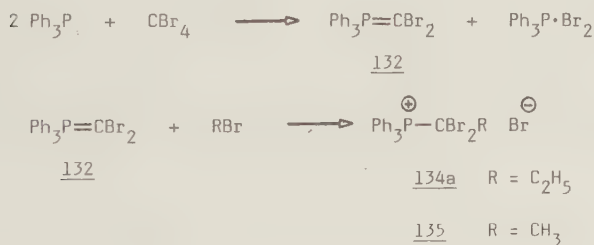
Durch die extrem langen Reaktionszeiten (zwei bis drei Wochen) und durch die verschiedenen Nebenreaktionen, die die Ausbeute an dem gewünschten tertiären Alkohol erheblich senken, eignet sich die Alkylierung der Ylide 53 mit nachfolgender Umlagerung des Betains 98 nicht als Methode, um die sicherlich interessanten tertiären Alkohole 105 mit drei verschiedenen Resten darzustellen. Dadurch, daß während der langen Reaktionszeit immer wieder verschiedene Ylide und verschiedene Phosphoniumsalze bzw. Betaine mit aciden H-Atomen vorliegen, scheinen vor allem zahlreiche Umylidierungsreaktionen der verschiedenen Säuren und Basen miteinander für ein kompliziertes und nicht mehr durchschaubares Reaktionsgeschehen verantwortlich zu sein.

2.3.8. Die Reaktion der Phosphorane 53 mit Halogen

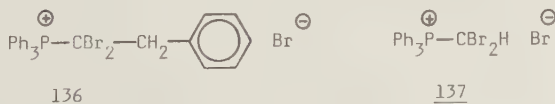
Allgemein verhalten sich Phosphorane gegenüber Halogenen recht unterschiedlich. Die Umsetzung des stark basischen Methylenphosphoran mit freiem Halogen ist zum Beispiel von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet und für präparative Zwecke ungeeignet ⁹²⁾. Stabilisierte Ylide (Acylylide etc.) reagieren dagegen mit freiem oder komplex gebundenen Halogen zu α -Halogenphosphoniumsalzen, aus denen durch Umylidierung oder Einwirkung einer starken Base durch Deprotonierung Phosphorane erhalten werden, die am α -C-Atom Halogen als Substituenten tragen ⁹³⁾. Da die Ylide 53 ebenfalls zur Klasse der stabilisierten Ylide gerechnet werden müssen, wurde versucht, ob diese Ylide nicht auch eine definierte Reaktion mit Halogenen eingehen, und ob diese Umsetzung zu eindeutigen Reaktionsprodukten führt. Die Ergebnisse der Umsetzung von 53 mit polaren Reagentien, die in den vorausgegangenen Kapiteln beschrieben wurden, legten es nahe, mit den Phosphoranen 53 und den leicht polarisierbaren Halogenen die Synthese von α -Halogen-alkylidentriphenylphosphoranen 131 über die at-onium-Komplexe 130 anzustreben.



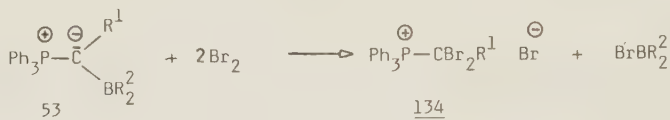
Durch die Übereinstimmung der analytischen Daten von 134a mit den in der Literatur bekannten Daten von 134a war das Vorliegen dieses Salzes gesichert und gleichzeitig der Verlauf der Reaktion zum halogenierten Ylid 131 bewiesen. Über die Synthese solcher Dibrom-alkyl-triphenylphosphoniumsalze 134 wird in der Literatur nur an zwei Stellen berichtet. Smithers gelangte über das Dibrom-methylenphosphoran 132, das aus Triphenylphosphin und Tetrabrom-methan entsteht, durch Alkylierung mit Methylbromid und Äthylbromid zu den Salzen 134 und 135 ⁹⁴).



Die Methode war jedoch bei der Verwendung höherer Alkylhalogenide zur Alkylierung nicht mehr anwendbar. Über zwei weitere Salze 136 und 137 wurde von Ramirez und Mitarbeitern berichtet, die beide Verbindungen ebenfalls durch Addition von HBr bzw. Benzylbromid an 132 erhielten ⁹⁵).



Ein allgemeiner Zugang zu den Phosphoniumsalzen 134 mit variablen Resten R^1 war auf diesem Weg über die Alkylierung von 132 nicht möglich. Dieser eröffnet sich jedoch über die Halogenierung der Borylide 53 mit zwei Äquivalenten Brom und wurde an mehreren Beispielen hinsichtlich einer breiten Anwendbarkeit untersucht.



In der Tabelle 13 sind die so dargestellten Phosphoniumsalze 134 zusammengefaßt.

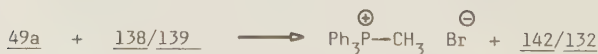
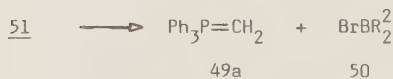
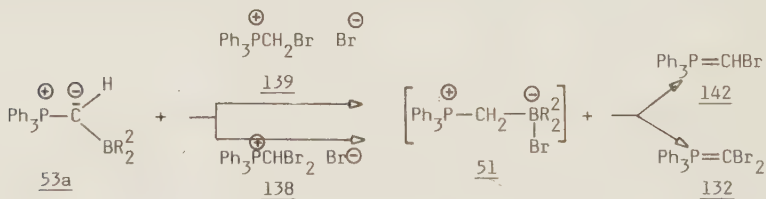
Tabelle 13

Dibromalkyltriphenylphosphoniumbromide 134 durch Bromierung von 53

134	R^1	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}$	Ausb. %
a	C_2H_5	36.9	93.5
b	C_3H_7	36.5	67.3
c	C_5H_{11}	36.5	52.0
d	C_6H_5	26.3	59.3
e	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	33.4	64.4

Eine Ausnahme hinsichtlich des Reaktionsverlaufs bildet die Umsetzung von 53a mit Brom, die zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt, sondern zu einem Gemisch verschiedener Phosphoniumsalze führte. Durch Vergleich der Daten des Salzgemischs aus den ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren (Tabelle 14) mit Literaturdaten ließ sich feststellen, daß neben Salz 138, welches als Endprodukt der Umsetzung zunächst zu erwarten war, drei weitere Verbindungen 139, 140 und 141 beigemischt waren, von denen 141 zunächst unbekannt blieb.

Zunächst bildet sich auf dem bereits beschriebenen Weg das Ylid 142 aus 53a und Br_2 , welches durch Aufnahme eines weiteren Mols Brom zum Salz 138 weiterreagiert. Das Ylid 142 ist nun basisch und reaktiv genug, um 138 in einer Konkurrenzreaktion zur Addition von Brom, zum Ylid 132 zu deprotonieren und selbst in das Salz 139 überzugehen. Dadurch entstehen beide Salze nebeneinander. Durch Addition eines Äquivalents Brom entsteht aus 132 dann das Salz 141, das aufgrund seiner drei Brom-Atome am Kohlenstoff den am stärksten positivierten Phosphor von den vier Phosphoniumsalzen 138 - 141 besitzen dürfte, und damit dem Signal bei $\delta = 38.9$ im ^{31}P -NMR zuzuordnen ist. Durch Abtrennen der Verbindung 141 in heißem Acetonitril von den übrigen Salzen konnte diese auch isoliert und analytisch bzw. durch eine Vergleichsprobe identifiziert werden. Die geringe Menge Methyltriphenylphosphoniumbromid entsteht durch eine andere Nebenreaktion, bei der noch unreaktiertes Ylid 53a als Base analog zum Ylid 142 das Salz 138 oder auch das Salz 139 deprotoniert. Das somit entstandene Betain 51a ist wieder instabil und zerfällt in Methylenphosphoran 49a und Halogenboran 50. Da 49a die stärkste Base der im Verlauf der Reaktion entstehenden Ylide ist, reagiert es sofort unter Deprotonierung eines der in der Lösung vorliegenden Salze zum Methylsalz ab.

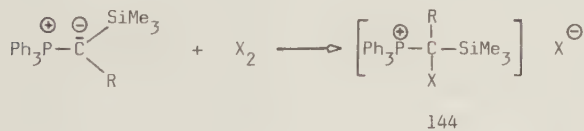


Gemessen an der geringen Menge Methyltriphenylphosphoniumbromid, die während der Reaktion entsteht, spielt diese Nebenreaktion nur eine untergeordnete Rolle.

Da die Salze 134 wichtige Ausgangsprodukte zur Darstellung halogenierter Olefine darstellen, auf die später noch genauer eingegangen wird, wurde auch versucht, ob analog zu den Dibromsalzen 134 auch die entsprechenden iodhaltigen Salze erhältlich sind. Die analog zur Bromierung von 53 durchgeführte Umsetzung mit Jod ergibt ebenfalls einen gelb bis braun gefärbten Niederschlag, der nach dem $^1\text{H-NMR}$ die gesuchte Dijodverbindung 143 enthielt, zusätzlich aber noch mehrere unbekannte Beiprodukte im $^{31}\text{P-NMR}$ aufwies. Versuche, aus der Salzfällung das reine Salz 143 zu gewinnen, gelangen jedoch nicht, so daß auf weitere Versuche, die Salze 143 rein darzustellen, verzichtet wurde.

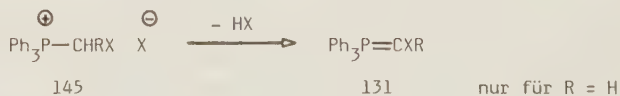


Es sei an dieser Stelle wieder bemerkt, daß auch die silylierten Phosphorane mit Brom bzw. Jod ähnlich reagieren. Auch hier wurde neben der Entstehung halogen- und siliciumhaltiger Phosphoniumsalze 144 teilweise Desilylierung analog zur Deborylierung bei den Yliden 53 festgestellt. Allerdings entstanden die Salze 134 nie in reiner Form und nur in geringen Ausbeuten ⁹⁸⁾.

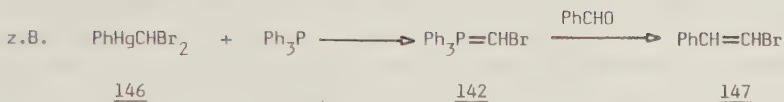


2.3.9. Die Synthese von Alkenylbromiden aus den Salzen 134

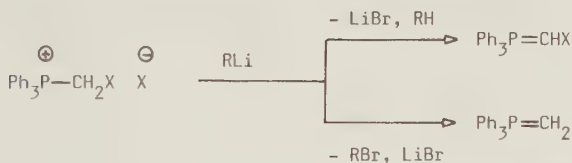
Die zunächst durch Halogenierung von 53 nur als Zwischenstufe der Reaktion nachgewiesenen Ylide 131 stellen wertvolle Ausgangsverbindungen zur Synthese trisubstituierter Vinylhalogenide dar, die durch Wittig-Reaktion von 131 mit Aldehyden oder Ketonen synthetisiert werden können. Vinylhalogenide sind ihrerseits wichtige Synthesebausteine. Von besonderem Interesse ist die stereospezifische Synthese dieser trisubstituierten Olefine, die auch in einigen Bereichen der Naturstoffsynthese eine gewisse Bedeutung besitzen ⁹⁹⁾. Da die Wittig-Reaktion in vielen Fällen so steuerbar ist, daß sie äußerst stereoselektiv verläuft, bietet sie eine gute Möglichkeit zur stereospezifischen Synthese trisubstituierter Olefine. Zunächst liegt die Hauptschwierigkeit jedoch darin, einen Weg zu finden, der einen generellen Zugang zu den Phosphoranen 131 mit variablen Resten R erlaubt. Der konventionelle Weg, Ylide 131 durch Deprotonierung der entsprechenden Phosphoniumsalze 145 mit einem aciden H-Atom zu erhalten, beschränkte sich bisher nur auf den speziellen Fall der Brommethyltriphenylphosphoniumsalze 145 mit R = H ¹⁰⁰⁾. Versuche, entsprechend alkylierte Phosphorane 131 auf diesem Weg zu synthetisieren, scheiterten daran, daß die alkylierten Phosphoniumsalze 145 nicht aus Triphenylphosphin und Alkyldihalogeniden darstellbar waren.



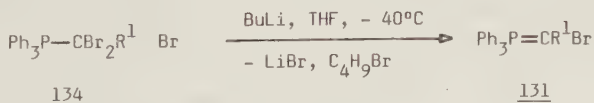
Eine von Seyferth und Mitarbeitern entwickelte Methode, nach der α -Halogenphosphorane durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Quecksilbercarbenoiden 146 entstehen, und anschließend durch Wittig-Reaktion in Vinylhalogenide 147 überführt werden, beschränkt sich ebenfalls auf die Synthese von α -Halogen-Methylenphosphoranen bzw. Dihalogenmethylenphosphoranen. Die interessierenden alkylierten Phosphorane wurden auf diesem Weg nicht dargestellt ¹⁰¹⁾.



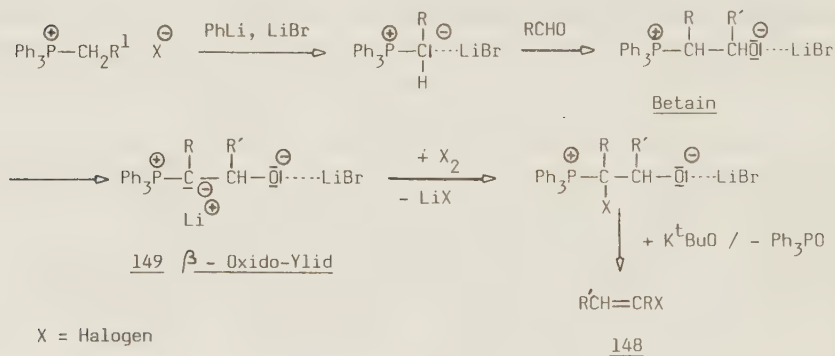
Über den kleinen Umweg der Salze 134 gelangt man jedoch nach einer Methode von Smithers⁹⁴⁾ dennoch zu alkylierten Phosphoranen 131. Dieser Methode liegen Untersuchungen von G. Köbrich^{100a)} und D. Seyferth¹⁰²⁾ zugrunde, die bei der Umsetzung von α -Halogen-Methylenphosphoranen mit Alkylolithiumverbindungen feststellten, daß sowohl das Proton als auch das Halogen-Atom am Ylid entfernt wurden.



Behandelt man die Phosphoniumsalze 134 mit Butyllithium, gelangt man durch einfache Dehalogenierung zu den Phosphoranen 131, die mit Aldehyden zu den Alkenylbromiden 148 weiter umgesetzt werden können.



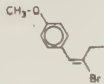
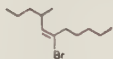
Ein anderer Weg, der über Phosphorylide zu halogenierten Olefinen führt, wurde von Schlosser ^{72b)} und Corey ¹⁰³⁾ unabhängig voneinander gefunden. Durch die Umsetzung von β -Oxido-Phosphoniumyliden 149 mit verschiedenen Elektrophilen gelangten sie auch durch den Einsatz von freiem oder komplex gebundenen Halogen zu trisubstituierten Olefinen des Typs 148. Allerdings war die Reaktion hinsichtlich der Reste R^1 jeweils nur auf ein Beispiel beschränkt, so daß man von einer allgemeinen Synthese der Olefine 148 nicht sprechen kann.



Aufbauend auf die Methode von Smithers ergibt sich durch den allgemeinen Zugang zu den Dibromphosphoniumsalzen 134 über die Halogenierung der Ylide 53 auch ein breiterer Zugang zu den Alkenylbromiden 148. Durch Dehalogenierung und anschließende Wittig-Reaktion wurden einige Beispiele trisubstituierter Alkene 148 ausgehend von den Salzen 134 dargestellt und in der Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15

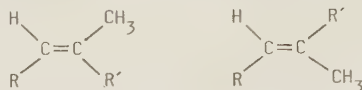
Alkenylbromide 148 durch Kombination von Dehalogenierung von 134 und Wittig-Reaktion

148	R ¹	R ²	Struktur	Ausb. %	Sdp. °C	MS (M ⁺)	Z:E (GC)
a	C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄		47.4	72/0.1	240/242	1:2
b	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅		60.6	71/1.5	232/234	4:1
c	C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅		61.7	100/1.0	274/276	3:2
d	C ₅ H ₁₁			50.5	72/1.5	246/248	1:7
e	C ₅ H ₁₁			64.8	79/0.2	256/258	1:3

Nach der Diskussion der Synthese der Alkenylbromide 148 soll nun deren geometrische Isomerie betrachtet werden. Die Bestimmung des Z/E-Verhältnisse trisubstituierter Olefine ist nicht unproblematisch. Ihnen fehlt die H-C=C-H-Gruppierung, die bei 1,2-disubstituierten Olefinen über die vicinale ³J_(H,H)-Kopplung im ¹H-NMR und über die C-H-out-of-plane Deformationsschwingung im IR-Spektrum eine leichte Zuordnung der Z/E-Isomeren ermöglicht. Bei der Zuordnung der geometrischen Isomere trisubstituierter Olefine bedient man sich zum einen NMR-spektroskopischer Methoden. Eine genaue Zuordnung ist dabei an bestimmte Substituenten an der Doppelbindung gebunden.

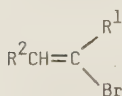
Für trisubstituierte Olefine der Struktur 149 dient die Methylgruppe als zuverlässige Sonde für die Z/E-Zuordnung, die anhand der chemischen Verschiebung der Methylgruppen und anhand der

Allylkopplung des olefinischen H-Atoms mit der Methylgruppe unterschieden werden können ¹⁰⁴⁾.

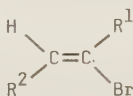


149

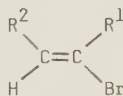
Bei den Alkenylhalogeniden des Typs 148 basiert die Unterscheidung der Z/E-Isomeren 148A und 148B auf der relativen chemischen Verschiebung der Vinylprotonen beider Isomere ¹⁰⁵⁾.



148



148 A



148 B

Ein schwacher, aber definierter Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen dem cis- und dem trans-Vinylproton wird durch den β -Halogensubstituenten verursacht. Das cis-Proton ist stärker entschirmt als das trans-Proton und absorbiert damit bei tieferem Feld. Dem tiefer absorbierenden H-Atom ist also das E-Isomere und dem bei höherem Feld absorbierenden H das Z-Isomere zuzuordnen. Verschiedene in der Literatur publizierte Daten beweisen die Richtigkeit dieser Regel ^{94, 106)}. Die andere Unterscheidungsmöglichkeit für die geometrischen Isomere stellen die Retentionszeiten im Gaschromatogramm dar. In der überwiegenden Zahl der untersuchten Fälle haben die E-konfigurierten Olefine auf unpolaren Säulen die größeren Retentionszeiten ¹⁰⁷⁾. Dies steht in unmittelbarem Zusammenhang mit ihren höheren Siedepunkten. Da es jedoch auch Ausnahmen von dieser Regel gibt, ist eine zuverlässige Aussage über das Z/E-Verhältnis nur gewährleistet, wenn Gaschromatogramm und ¹H-NMR übereinstimmende Daten liefern. Bei den dargestellten Olefinen 148 stimmen beide Daten in allen Fällen gut überein, so daß eine eindeutige Zuordnung möglich war.

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen das ^1H -NMR von 148e und 148d, in denen im Bereich zwischen $\delta = 5\text{--}6$ ppm die Vinylprotonen des Z und E-Isomeren deutlich unterschieden werden können.

Die Gaschromatogramme von 148b,d,e sind in den Abbildungen 17-19 wiedergegeben, das ^{13}C -NMR von 148e in Abbildung 20.

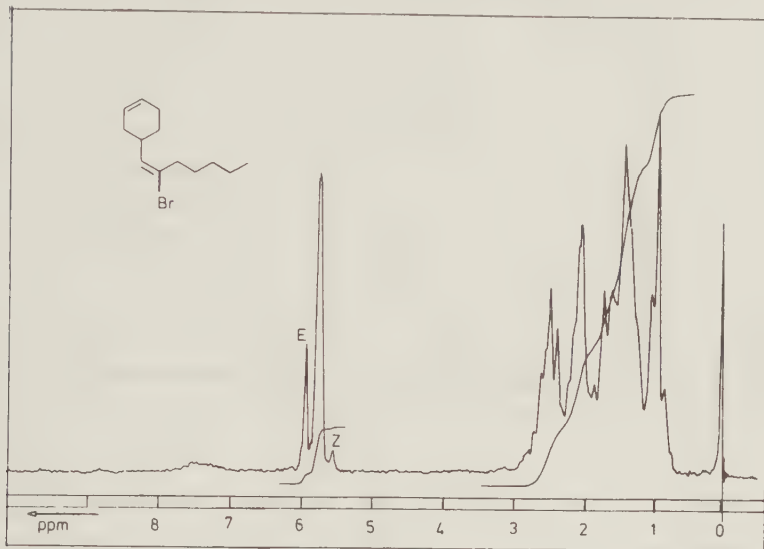


Abb. 15: ^1H -NMR von 148e in CDCl_3

In der Tabelle 16 sind die ^1H -NMR Daten für das vinylische H-Atom der jeweiligen Z und E Isomere und die Retentionszeiten sowie das Z/E-Verhältnis im Gaschromatogramm zusammengestellt. Die Daten der Verbindungen 148f-148k wurden aus der Literatur zum Vergleich der Stereochemie der Wittig-Reaktion der verschiedenen Ylide 131 mit aufgenommen (Lit. 94)).

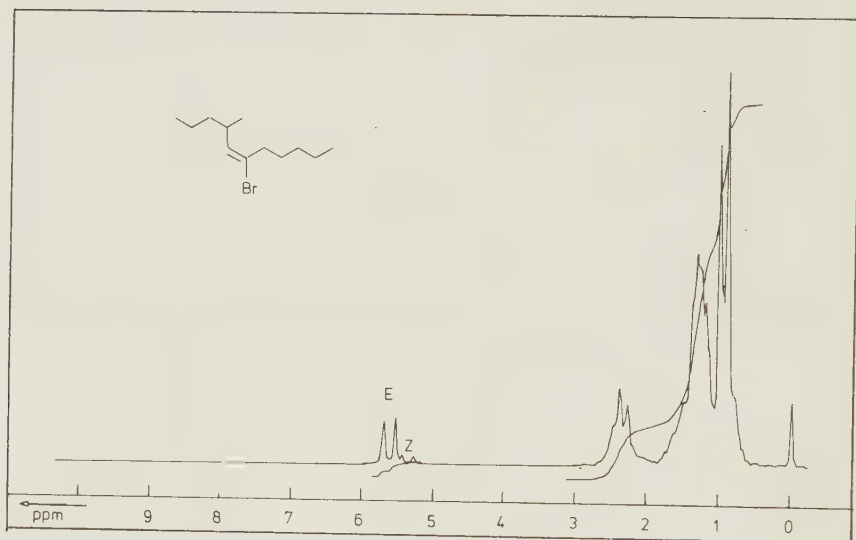


Abb. 16: ¹H-NMR (60 MHz) von 148d in CDCl₃

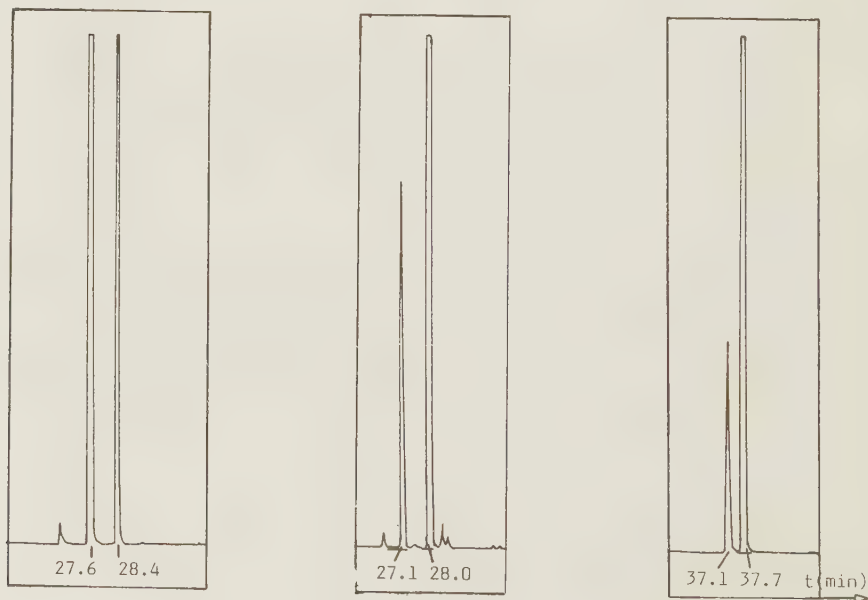


Abb. 17-19: Ausschnitte aus den GC von 148b, d, e

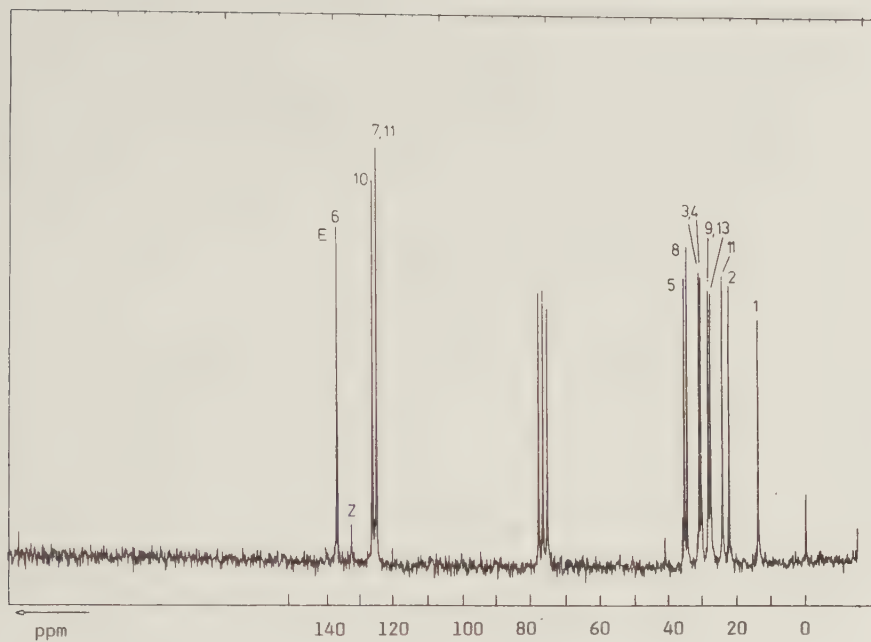


Abb. 20: ^{13}C -NMR (100 MHz) von 148e

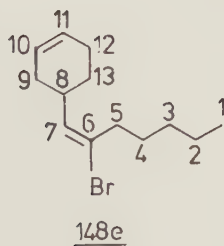


Tabelle 16

148	R _t in min		¹ H, δ CH=		GC Verh. Z/E
	Z	E	Z	E	
a	38.4	39.5	6.7	6.85	1/2
b	27.6	28.4	5.63	5.82	4/1
c	39.4	39.8	5.63	5.90	3/2
d	27.2	28.1	5.35	5.6	1/7
e	37.2	37.7	5.50	5.9	1/3

Literaturbeispiele:

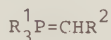
148	R ¹	R ²	GC Verh. Z/E
f	CH ₃	C ₆ H ₅	95:5
g	CH ₃	C ₆ H ₁₃	87:13
h	CH ₃	t-C ₄ H ₉	25:75
i	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	53:47
j	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	58:42
k	H	C ₆ H ₅	49:51

2.3.10. Diskussion der Stereochemie

Intensive Untersuchungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion haben zu einem besseren Verständnis dazu geführt, auf welchem Weg 1,2-disubstituierte Olefine aus Alkylidenphosphoranen und Carbo-nylverbindungen entstehen. Exakte Aussagen über die Entstehung trisubstituierter Olefine, vor allem Aussagen, welche Faktoren die Stereochemie dieser Olefine beeinflussen, können mit den be-kannten Fakten nicht ohne weiteres gemacht werden. Für die Inter-

pretation der Stereochemie der durch Wittig-Reaktion hervorgegangenen trisubstituierten Alkene werden die Daten für 1,2-disubstituierte Olefine herangezogen, in dem Bewußtsein, sie nur näherungsweise auf trisubstituierte Alkene anwenden zu können.

Einige wichtige Kriterien für Phosphorane 150, die die Stereochemie der Wittig-Reaktion beeinflussen, sind nachfolgend angegeben:



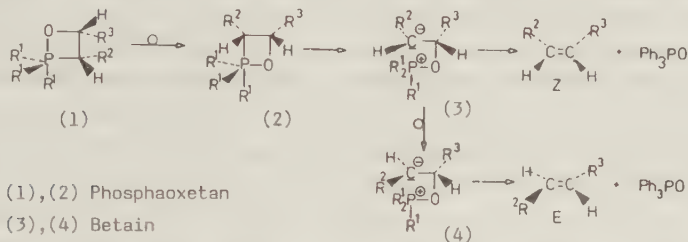
150

1. Es ist zunächst zwischen salzfreien und salzhaltigen Ylid-Lösungen zu unterscheiden.
2. Es ist die Natur der Substituenten R^1 und R^2 zu beachten.
Für salzfreie Ylide gilt:
 - Für Reste R^2 = Elektronendonoren (reaktive Ylide) ergeben sich, vor allem bei tiefer Temperatur in hoher Stereoselektivität Z-Olefine ^{108, 109}).
 - Elektronenziehende Gruppen R^2 (stabilisierte Ylide) bewirken eine hohe E-Selektivität, die durch Verwendung von Alkylresten R^1 am Phosphor noch gesteigert werden kann.
 - Substituenten R^2 = Aryl oder Polyen Gruppen (moderierte Ylide) ergeben Mischungen aus Z und E Isomeren. Alkylreste R^1 am Phosphor oder polare Lösungsmittel erhöhen den E-Anteil ¹¹⁰), elektronenanziehende oder sperrige Reste R^1 am Phosphor den Z-Anteil ^{111, 112}).
3. Für Ylide in Gegenwart von Lithiumsalzen gilt:
 - Die Anwesenheit von Lithiumsalzen bewirkt bei reaktiven Yliden eine Herabsetzung der Z-Stereoselektivität ⁷⁵). Der Effekt wird vor allem in unpolaren Lösungsmitteln deutlich.
 - Bei der Wittig-Reaktion mit moderierten und resonanzstabilisierten Yliden erhöht sich der Anteil an Z-Alkenen.
4. Was den Einfluß des Substituenten R^3 in der Carbonylkomponente R^3CHO oder R^3R^3CO angeht, so bewirken Acceptoreigenschaften von R^3 eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und eine Abnahme der Z/E-Verhältnisse bei der Umsetzung mit reaktiven Yliden ¹¹³). Zunehmende Raumerfüllung von R^3 macht die Reaktion dagegen wieder Z-selektiver ¹¹⁴).

Welchem Ylid-Typ die Alkylidenphosphorane 131 angehören, ist schwer zu sagen. Die Alkylgruppe als Elektronendonator destabilisiert das Ylid und es ist damit zu den reaktiven Yliden zu zählen. Das Halogenatom als ein σ -Akzeptor und π -Donor destabilisiert das ylidische Carbanion, wenn man die Eigenschaften von fluorsubstituierten Yliden und die Regeln auf der Seite 17 heranzieht. Die Summe beider Substituenteneffekte macht das Ylid 131 zu einem reaktiven Ylid und es sind entsprechend die Regeln für reaktive Ylide bei der Diskussion der Stereochemie der Wittig-Reaktion heranzuziehen. Da bei der Synthese der Ylide 131 durch Dehalogenierung der Phosphoniumsalze 134 mit Butyllithium Lithiumbromid gebildet wird, das sich mit den Yliden 131 oder dem Phosphaoxetan, das bei der Wittig-Reaktion als stabile Zwischenstufe entsteht, komplexieren kann, sind für die Phosphorane 131 die Regeln für salzhaltige reaktive Ylide anzuwenden. Danach sollte die Z-Selektivität der Wittig-Reaktion herabgesetzt sein, und es sind Gemische aus beiden Isomeren zu erwarten. Vergleicht man die Mengen an Z- und E-Isomeren, die bei der Wittig-Reaktion der Ylide 131 mit Aldehyden entstehen, stellt man eine Übereinstimmung mit der für salzhaltige, reaktive Ylide aufgestellten Regel fest. Mit Ausnahme des Ylids 131f mit $R = CH_3$ ⁹⁴⁾, für das eine hohe Z-Selektivität bei der Bildung der Olefine 148f und 148g beobachtet wird, verläuft die Wittig-Reaktion der übrigen Ylide 131 ($R = H, C_2H_5, C_5H_{11}$) unselektiv und ergibt Gemische aus beiden Isomeren variabler Zusammensetzung. Durch raumerfüllende Aldehyde (Pivalaldehyd) wird das Z/E-Verhältnis bei 131f in Richtung des E-Isomeren verlagert (148h). Dies wird auch für die anderen Ylide 131 beobachtet (vgl. 148d und 148e). Offensichtlich ist die sterische Wechselwirkung der beiden Substituenten Brom und Alkylrest R^2 in der Z-Stellung zu groß, so daß der Substituent R^2 mit zunehmender Raumerfüllung mehr in die E-Position gedrängt und auf diesem Weg der Energieinhalt des Moleküls gesenkt wird. Dafür sind folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

Einmal ist für die Stereochemie des entstehenden Olefins die Stereochemie im Phosphaoxetan ausschlaggebend, das als stabile Zwischenstufe bei der Wittig-Reaktion nachgewiesen und isoliert wurde ¹¹⁵⁾. Dabei stehen bei der Synthese 1.2-disubstituierter

Olefine die beiden Alkylreste R^2 und R^3 im Phosphaoxetan in der Z-Stellung. Die Umlagerung in Phosphaoxetan erfolgt gemäß den Regeln



von Westerheimer, nach denen eintretende bzw. austretende Gruppen an tetravalentem bzw. pentavalentem Phosphor stets in der apikalen Position stehen müssen. Zwischen Ylid und Aldehyd einerseits und dem Phosphaoxetan andererseits herrscht ein Gleichgewicht, das jedoch keinen Einfluß auf die Stereochemie hat.

Analoge Ergebnisse für Ylide mit zwei Substituenten $R \neq H$ bei der Synthese trisubstituierter Olefine fehlen. Denkbar ist aber, daß hier die Bildung des Phosphaoxetans über das vorgelagerte Gleichgewicht nicht nur Z-selektiv verläuft, sondern daß die Alkylreste bei entsprechender sterischer Hinderung in der Z-Position auch die E-Position im Phosphaoxetan einnehmen können. Dies würde erklären, daß mit den Yliden 131 mit zunehmender Raumerfüllung von R^2 bevorzugt das E-Isomere der Olefine 148 nach Öffnung des Phosphaoxetans gebildet wird.

Ein anderer Weg ist der, daß sich das Phosphaoxetan aus Yliden 131 und Aldehyden ebenso Z-stereoselektiv bildet wie bei Monoalkylidenphosphoranen und Aldehyden. Eine Z/E-Isomerisierung ist dann auf der Stufe des Betains möglich, das sich durch Öffnung der P-C-Bindung im Phosphaoxetan bildet.

Je nach Lebensdauer des Betains kann sich durch Drehung um die C-C-Bindung das energetisch günstigere E-Olefin bilden. Je länger das Betain existiert, desto höher ist der E-Anteil. Dabei erhöhen elektronenziehende Reste am anionischen Kohlenstoff die Lebensdauer des Betains.

Bei Annahme der Z-Anordnung von R^2 und Br im Phosphaoxetan sorgt das elektronenziehende Brom für eine gewisse Lebensdauer des

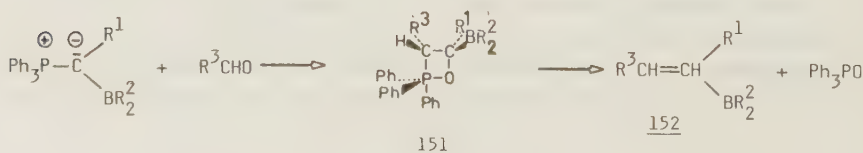
Betains und es kann durch Rotation eine E-Isomerisierung stattfinden, die dann noch umso mehr in Richtung des E-Isomeren verläuft, je mehr sich die beiden Substituenten Brom und R^2 sterisch behindern.

Die Anwesenheit der Lithiumsalze in der Lösung kann eine zusätzliche Stabilisierung des Betains durch Komplexierung hervorrufen.

Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der oben angeführten Regel 4, wonach zunehmende Raumerfüllung des Alkylrests im Aldehyd eine größere Z-Selektivität bewirkt. Dieser Unterschied dürfte auf die deutlich unterschiedlichen sterischen Verhältnisse in trisubstituierten Olefinen gegenüber 1,2-disubstituierten Alkenen zurückzuführen sein, so daß hier die Regel für 1,2-disubstituierte Olefine nicht mehr anwendbar ist. Insgesamt ist also eine gezielte, stereoselektive Synthese von Alkenylbromiden via Wittig-Reaktion mit den salzhaltigen Yliden 131 nicht möglich, mit Ausnahme für das Ylid 131f und sperrigen Resten R^2 am Aldehyd.

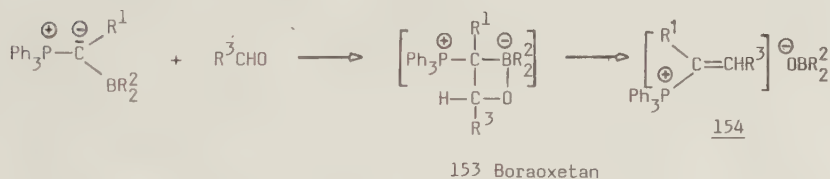
2.3.11. Beobachtungen bei der Umsetzung der Ylide 53 mit Carbonylverbindungen

Natürlich war es auch interessant, ob die Phosphorane 53 mit Aldehyden eine Wittig-Reaktion analog zu den Phosphoranen ohne Heteroatom-Substituenten eingehen können. Zunächst waren bei dieser Reaktion zwei mögliche Reaktionswege zu diskutieren, die beide die gleiche Berechtigung hatten. Der eine Weg war der der "normalen" Wittig-Reaktion, der über das Phosphaoxetan als einer echten Zwischenstufe 151 zu einem Vinylboran 152 und Triphenylphosphinoxid führt.

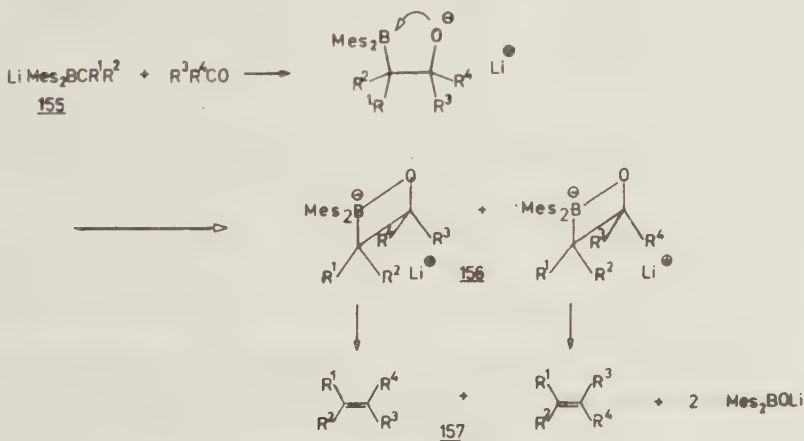


Hierbei waren für die Ylide 53 als resonanzstabilisierten Phosphanen erheblich längere Reaktionszeiten und eine geringere Z-Selektivität gegenüber den reaktiven Yliden 49 zu erwarten. Da das Bor eine mindestens ebenso hohe Affinität gegenüber Sauerstoff besitzt wie der Phosphor, war ein zweiter Weg denkbar, der nicht über das Phosphaoxetan 151 sondern über ein Boraoxetan 153 als Zwischenstufe führt.

Aufgrund der Instabilität des tetravalenten Bors im Boraoxetan 153 zerfällt dieses in das Vinylphosphoniumsalz 154 mit dem Dialkylboroxid als Gegenion.



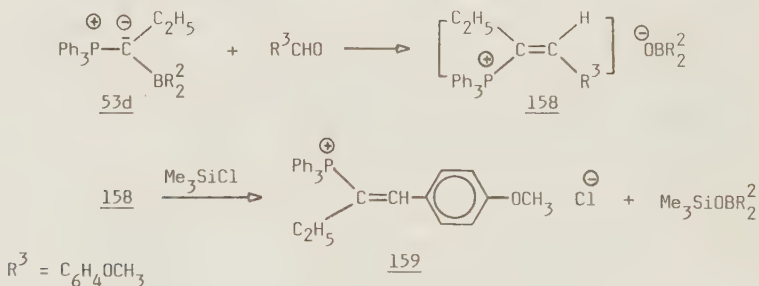
Über diese "Bor-Wittig"-Reaktion wird in der Literatur berichtet, bei der unter Ausbildung eines Boraoxetans 156, ausgehend von einem borstabilisierten Carbanion 155 und einem Aldehyd, die Olefine 157 unter Abspaltung eines Lithium-Dialkylboroxids entstehen ^{116, 117}). Diese Reaktion stellt das Boranaloge zur Peterson-Olefinierung ¹¹⁸) dar.



Bei der Umsetzung von 53d mit p-Methoxybenzaldehyd beobachtet man zunächst eine sehr langsame Reaktion. Bei Raumtemperatur erhält man nach zwei Tagen Reaktionszeit immer noch einen großen Anteil des eingesetzten Ylids zurück. Selbst in siedendem Benzol dauert die Reaktion 48 h bis das eingesetzte Ylid mit dem Aldehyd vollständig abreagiert hat.

Verfolgt man die Reaktion von 53d mit dem oben genannten Aldehyd im ^{31}P -NMR Spektrum, treten nach 46 Stunden an Stelle des Signals für die Ausgangsverbindung 53d bei $\delta = 26.6$ ppm zwei neue Signale bei $\delta = 24.9$ und 27.9 ppm. Durch ein Vergleichsspektrum und durch Zugabe von Triphenylphosphinoxid in das Meßröhrchen, das eine Zunahme des Absorptionssignals bei $\delta = 24.9$ ppm zur Folge hat, wird PPh_3O als ein Reaktionsprodukt nachgewiesen. Bei der zweiten Verbindung, die im ^{31}P -NMR erschien, war es anzunehmen, daß es sich um das auf Seite 99 erwähnte Phosphoniumsalz 154 handelte, das durch seine großen unpolaren Reste R^1 , R^2 und R^3 in Benzol löslich war.

Setzt man einer Reaktionslösung nach der Umsetzung von 53d mit p-Methoxy-Benzaldehyd Trimethylchlorsilan zu, fällt ein weißer Feststoff aus, der als das Phosphoniumsalz 159 identifiziert wird, das durch einen Anionenaustausch aus dem Salz 158 hervorgeht.

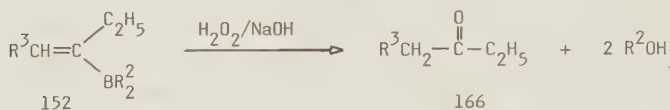


Dadurch war bewiesen, daß ein Teil der Reaktion über das Boraoxetan 153 verläuft.

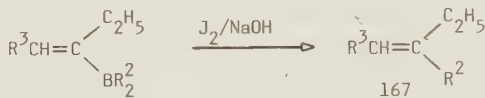
Mit der Entstehung der Salze 154 reagieren die borhaltigen Ylide 53 wieder analog zu den silylierten Triphenylphosphoranen, bei denen neben dem Phosphaoxetan auch ein Übergangszustand durch-

über das Phosphaoxetan stattfindet. Das damit entstehende Vinylboran 152 sollte auf zwei Wegen nachgewiesen werden:

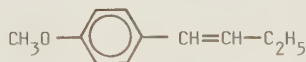
1. Durch Oxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid, das das Vinylboran in das Keton 166 überführt.



2. Die Umlagerung mit J_2/NaOH führt das Vinylboran 152 durch Wanderung eines Rests R^2 in das Olefin 167 über ¹²¹⁾.

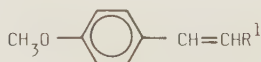


In beiden Fällen konnte in der Reaktionslösung nach der Reaktion von 53d mit dem Aldehyd weder das Keton 166 noch das Olefin 167 und damit die Entstehung von 152 nachgewiesen werden. Das einzige Reaktionsprodukt, das neben einer unbekannten Borverbindung entstand, war das Alken 168a, das dem Wittig-Produkt des unsubstituierten Ylids 49d entsprach.

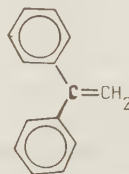


168a

Auch im Falle der Umsetzung der Ylide 53a und 53b mit p-Methoxybenzaldehyd wurden nur die Olefine 168b und 168c gefunden, bei der Umsetzung von 53a mit Benzophenon 168d.



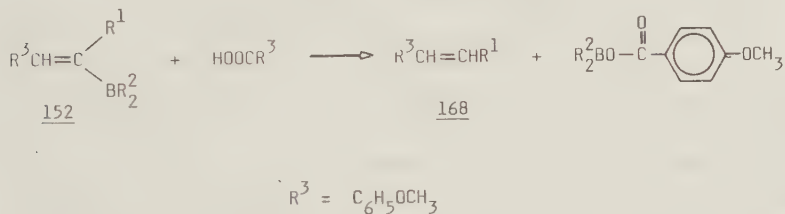
168b $\text{R}^1 = \text{H}$; 168c $\text{R}^1 = \text{CH}_3$



168d

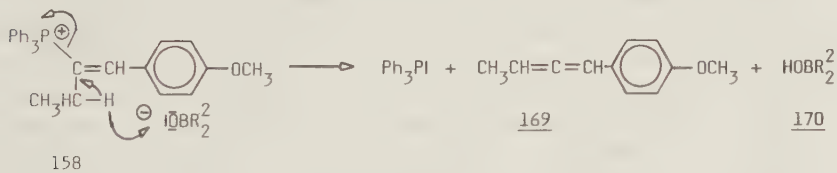
Zur Erklärung der Entstehung der Olefine 168 mußten mehrere Möglichkeiten diskutiert werden.

Bei Anwesenheit genügender Mengen Benzoesäure im Aldehyd würde die Säure das gebildete Vinylboran leicht in das borfreie Olefin 168 überführen ¹²²).

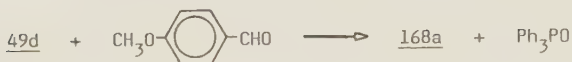


Da der Aldehyd jedoch frisch unter Stickstoff als Schutzgas destilliert war, waren große Mengen an Carbonsäure auszuschließen und die oben genannte Reaktion kam für die Entstehung von 168 nicht in Frage.

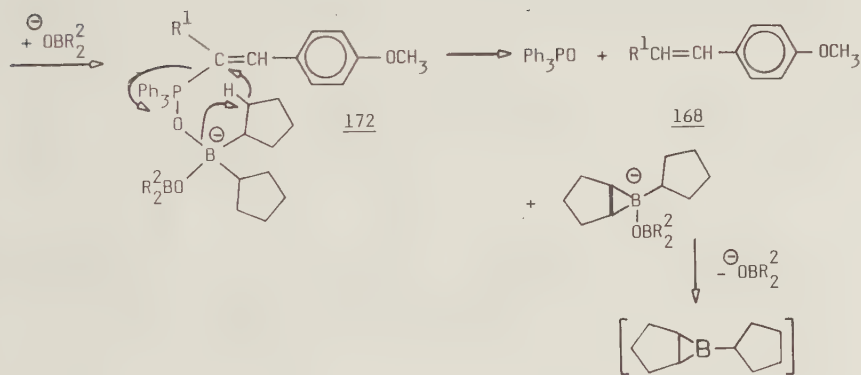
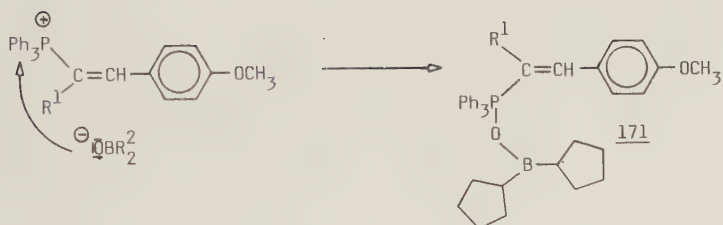
Eine zweite Möglichkeit war darin gegeben, daß das Gegenion in 158 als Base analog zu den Salzen 161 ein β -H-Atom des Äthylrests R^1 entfernt, und so Triphenylphosphin, das Allen 169 und die Boronsäure 170 entsteht. Dieser Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von 30 mit Carbonylverbindungen nachgewiesen (vgl. S. 15) ⁵).



Die Boronsäure deboryliert anschließend noch unumgesetztes 53d zum Ylid 49d, welches mit dem Aldehyd zum Alken 168 abreagiert.



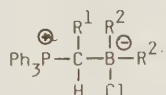
Da aber weder in der Reaktionslösung noch im ^{31}P -NMR Experiment freies Triphenylphosphin gefunden wurde, und auch das Allen 169 nie gefunden wurde, schied auch dieser Reaktionsweg aus. Nachdem diese Möglichkeiten zur Erklärung von 168 ausschieden, konnten über die Bildung von 168 nur Vermutungen angestellt aber keine konkreten Beweise gefunden werden. Die Überlegung, über ^{11}B -Spektren eine genaue Aussage über die bei der Reaktion entstehende Borverbindung zu erhalten, scheiterte an der Unstrukturiertheit der Spektren. Eine Möglichkeit, nach der Triphenylphosphinoxid auf einem anderen Weg als durch Wittig-Reaktion entstanden sein könnte, ist folgende: Das Gegenion im Salz 154 addiert sich zunächst an den positiven Phosphor zur neutralen Spezies 171. Ein weiteres Boroxid addiert sich an das dreifach koordinierte Bor unter Ausbildung des at-Komplex 172, in dem die Substituenten anionisch gelockert sind. Durch die anionische Lockerung sind auch die β -H-Atome an den Alkylresten R gelockert, und es kann zu einer Substitution des Phsophanrests in 172 gegen ein Hydridion aus der β -Stellung eines Cyclopentylrings kommen. Dabei wird das Olefin 168 und Triphenylphosphanoxid frei. Von dem at-Komplex 173 spaltet sich das Boroxid wieder ab und es entsteht die Borverbindung 174, für die jedoch kein Beweis der Existenz gefunden wurde. Somit bleibt die Bildung der Olefine 168 weiterhin vollständig ungeklärt.



2.4. Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranen mit Monoalkyldihalogенboranen

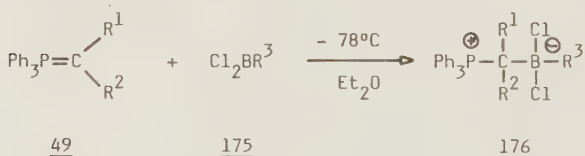
2.4.1. Addukte aus Alkylidentriphenylphosphoranen und Monoalkyldihalogенboranen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, daß Addukte 51, die aus Dialkylchlorboranen und Alkylidentriphenylphosphoranen entstehen, instabile Verbindungen sind, die bei Raumtemperatur in die Ausgangskomponenten zerfallen. Das Chlor als einziger elektronenziehender Substituent vermag den Elektronendruck der beiden Alkylreste R^2 nicht zu kompensieren, so daß die Bindung zwischen dem Ylid und dem Boran zu locker ist, um eine stabile Verbindung 51 zu bilden.



51

Ersetzt man einen Alkylrest R^2 in 51 durch ein weiteres Chloratom, wodurch das Additionsprodukt 176 aus einem Alkylidentriphenylphosphoran 49 und einem Monoalkyldichlorboran 175 entsteht,



sollte im resultierenden Addukt 176 die B-C-Bindung zwischen dem Phosphonium-Teil und dem Borat-Teil durch die beiden elektronenziehenden Chloratome fest genug sein, um zu stabilen und isolierbaren Betainen 176 zu gelangen.

Wählt man die Reaktionsbedingungen so, daß Umylidierungen als Nebenreaktionen vermieden werden, d.h., wird das Ylid 49 stets im Unterschuß gehalten, indem man es bei -78°C zu einem leichten Überschuß des Halogenborans 175 in Äther gibt, lassen sich die Addukte 176 als weiße, kristalline Feststoffe gewinnen. Der Diethylether als Lösungsmittel besitzt den Vorteil, daß das gebildete Betain sofort ausfällt und damit aus dem Reaktionsgeschehen entfernt wird. In der Tabelle 15 sind die auf diesem Weg erstmals dargestellten Triphenylalkylphosphoniumdihalogenmonoalkylborate 176 angegeben.

Tabelle 17

Addukte 176 aus Alkylidentriphenylphosphoranen 49 und Dichlormonoalkyl-boranen 175

176	R ¹	R ²	R ³	Ausb. %	³¹ P ^a	¹¹ B ^b	Schmp. °C
a	H	H	c-C ₆ H ₁₁ ^d	78	+26.5	+ 5.1	144-146
b	CH ₃	H	c-C ₆ H ₁₁	86	+33.6	+10.0	170 (Zers.)
c	CH ₃	H	Thexyl ^c	71	+35.7	+10.1	75 (Zers.)
d	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	77	+40.8	+ 1.4	130
e	H	H	Thexyl	76	+27.9	- 8.4	(verunreinigt)

- a) in CDCl₃, H₃PO₄ als ext. Standard b) in CDCl₃, BF₃·OEt₂ als ext. Standard c) Thexyl = -(CH₃)₂C-C(CH₃)₂H
d) c-C₆H₁₁ = Cyclohexyl

Bei der Synthese einiger der Verbindungen 176 traten Probleme insofern auf, als sich Umylidierungsreaktionen selbst bei einem Überschuß des Halogenborans nicht vermeiden ließen. So war zum Beispiel das Betain 176e stets mit dem aus der Umylidierung entstandenen Methyltriphenylphosphoniumchlorid 54a verunreinigt, und konnte trotz mehrerer Versuche nicht rein dargestellt werden. Auch das Addukt aus Cyclohexyldichlorboran und Benzylidentri-

phenylphosphoran war stets von erheblichen Mengen Benzylsalz begleitet.

Die Addukte 176 können für kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden, zersetzten sich aber bei längerem Luftkontakt durch Feuchtigkeit. In einem Schlenkgefäß sind sie unter Stickstoff als Schutzgas eine unbegrenzte Zeit stabil. Sie besitzen teilweise einen scharfen Schmelzpunkt in einem unter Stickstoff abgeschmolzenen Röhrchen, teilweise schmelzen sie unscharf unter Zersetzung.

2.4.1.1. Spektroskopische Daten der Addukte 176

^1H - und ^{13}C -NMR Spektren

Im ^1H -NMR wurden alle H-Atome unterschiedlicher chemischer Umgebung beobachtet und sind eindeutig zuzuordnen. Als Beispiel diene das ^1H -NMR von 176a und 176b. Neben dem intensivsten Signal für die aromatischen Protonen der Phenylgruppen erkennt man in 176a deutlich die Methylenprotonen, die durch Kopplung mit dem Phosphor zum charakteristischen Dublett bei $\delta = 2.63$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 18 Hz aufspaltet. Im Falle von 176b ist die Methylgruppe, die dem breiten Signal des Cyclohexylrests aufgesetzt ist, deutlich anhand ihrer Doppeldublett-Struktur bei $\delta = 1.45$ ppm zu erkennen, die durch β -Kopplung mit dem Phosphor ($J = 21$ Hz) und kleinere Kopplung mit dem Nachbarproton ($J = 7$ Hz) hervorgerufen wird. Das Methinproton in 176b erscheint als breites aber doch noch deutlich sichtbares Multiplett bei $\delta = 2.7 - 3.7$ ppm, das durch Kopplung mit den benachbarten Protonen der Methylgruppe, dem Phosphor- und dem Bor-Kern entsteht. Im ^{13}C -NMR werden ebenfalls alle erwarteten Signale für die verschiedenen C-Atome registriert. Selbst der bei den Yliden 53 bei Raumtemperatur nicht sichtbare Kohlenstoff zwischen dem Phosphor- und dem Bor-Kern ist als schwaches Dublett aus zwei breiten Signalen zu beobachten, und absorbiert für 176a bei $\delta = 18.7$ ppm und für 176b bei $\delta = 20.7$ ppm (176a: $^2J_{\text{PC}} = 39$ Hz; 176b: $^2J_{\text{PC}} = 35$ Hz).

Das an das Bor gebundene C-Atom des Cyclohexylrings kommt wieder als typisch verbreitertes Signal bei $\delta = 27$ ppm für beide Addukte.

³¹P-NMR Spektren

Die Absorptionen des Phosphor-Kerns im onium-Teil der Addukte 176 ergeben scharfe Resonanzsignale in dem für Phosphoniumionen (z.B. Phosphoniumsalze ^{47a,b}), Alkylidentriphenylphosphoranborane ^{19c}) typischen Bereich zwischen 26 und 40 ppm, je nach Substitutionsmuster am benachbarten Kohlenstoff.

¹¹B-NMR Spektren

Im Vergleich zu den ¹¹B-Spektren der Ylide 53 zeigen die Addukte 176 schärfere Resonanzsignale, wie es für Boratome der Koordinationszahl 4 zu erwarten ist. Die Signale sind deutlich zu höherem Feld verschoben, was durch die at-Struktur der at-onium-Verbindungen 176 bedingt ist.

Massenspektren

In den Massenspektren der Addukte 176 werden die jeweiligen Molekülonen nicht beobachtet. Als Ionen höchster Masse werden die Ionen registriert, die durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Molekülion entstanden sind. Diese Ionen bilden charakteristische, durch die drei Heteroatome (2 x Cl, 1 x B) mehrfach aufgespaltene Cluster.

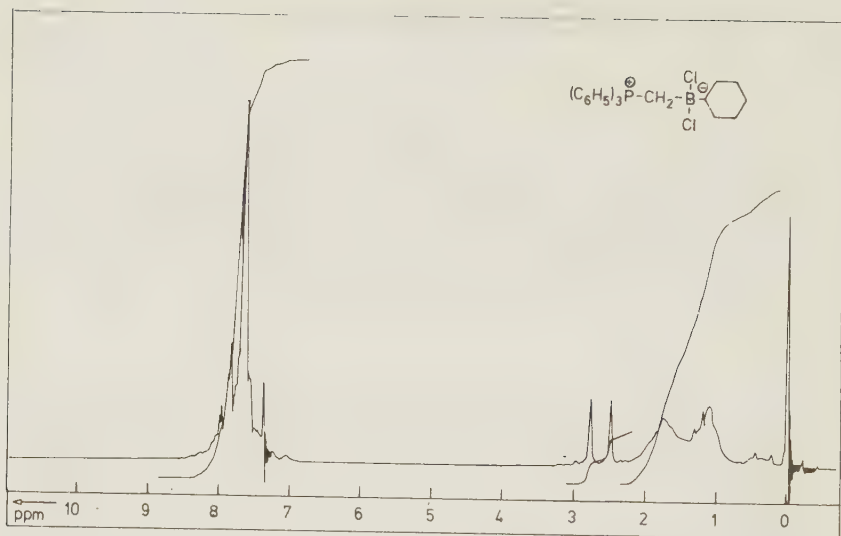


Abb. 21: 1H -NMR (60 MHz) von **176a** in $CDCl_3$

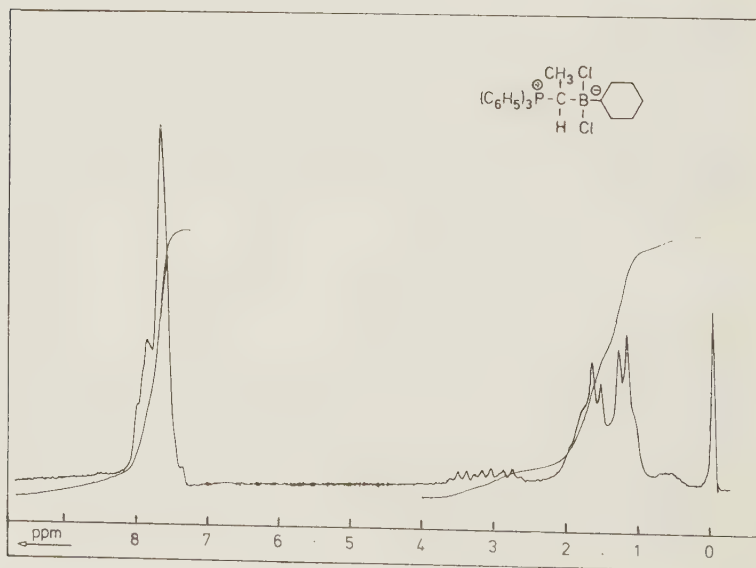


Abb. 22: 1H -NMR (60 MHz) von **176b** in $CDCl_3$

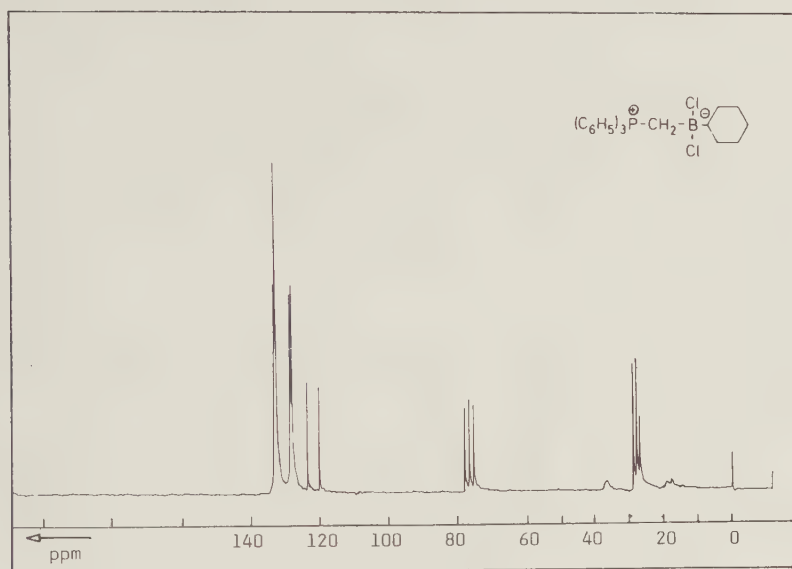


Abb. 23: ^{13}C -NMR (100 MHz) von **176a** in CDCl_3

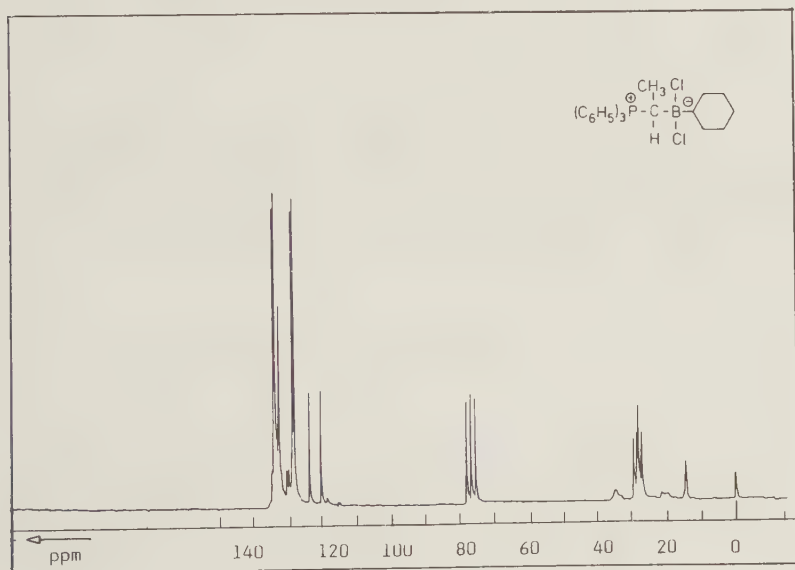
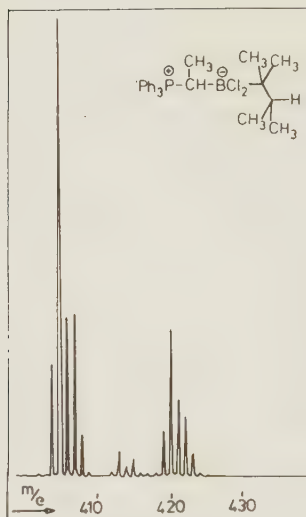


Abb. 24: ^{13}C -NMR (100 MHz) von **176b** in CDCl_3



Ausschnitt aus dem Massenspektrum von 176c

2.4.1.2. Reduktion der Addukte 176 mit Lithiumaluminiumhydrid

Seyferth und Grimm ²⁴⁾ reduzierten das von ihnen synthetisierte Triphenylmethylenphosphorantrichlorboran 22 mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden BH₃-Addukt.



Versetzt man entsprechend eine Suspension von 176a oder 176b in Äther/Methylenchlorid mit einem leichten Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid, gelingt auf diese Weise die Herstellung der Monoalkylboran-Triphenylphosphoran-Addukte 177 in mittleren Ausbeuten (Tabelle 18).

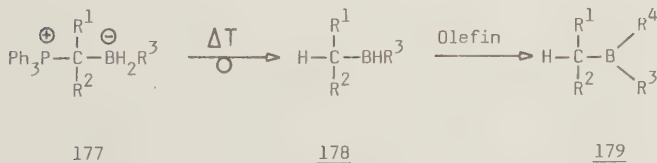


Tabelle 18

Monoalkylboran-Triphenylalkylidenphosphoran-Addukte 177 durch Reduktion der Betaine 176 mit LiAlH_4

177	R ¹	R ²	R ³	³¹ P	¹¹ B	IR cm ⁻¹	Ausb. %
a	H	H	c-C ₆ H ₁₁	+31.5	-19.8	2230	73
b	CH ₃	H	c-C ₆ H ₁₁	+34.1	-15.0	2220	75

Die Verbindungen 177 weisen das typische Triplett für die BH₂-Gruppe im ¹¹B-NMR rechts vom Standard BF₃·OEt₂ und die charakteristische Absorption im IR bei 2230 bzw. 2220 cm⁻¹ auf. Die Addukte 177 können als Ausgangsstufen zur Synthese gemischter Di-alkylborane 178 dienen, die durch thermisch induzierte Umlagerung der Addukte 177 entstehen ¹²³⁾ und durch eine nachfolgende Hydroborierung in total gemischte Trialkylborane 179 überführt werden können. (Diese Umlagerung wurde an den Verbindungen 177 jedoch nicht weiter untersucht.)



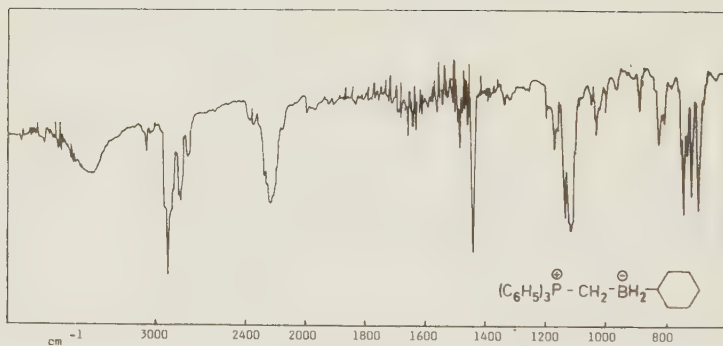


Abb. 25 IR-Spektrum von 177a

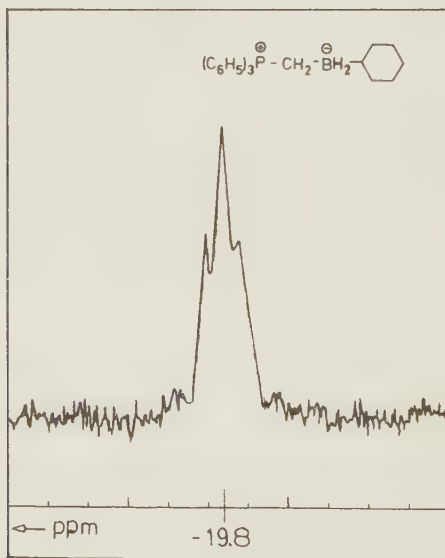
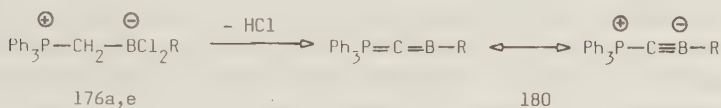


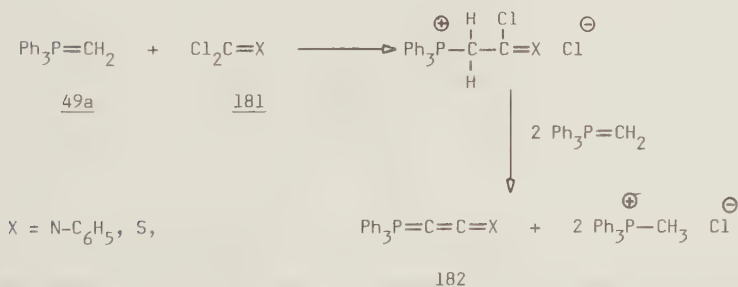
Abb. 26 ^{11}B -NMR (100 MHz) von 177a in CDCl_3

2.4.1.3. Versuche zur Synthese borhaltiger, kumulierter Alkylden-triphenylphosphorane

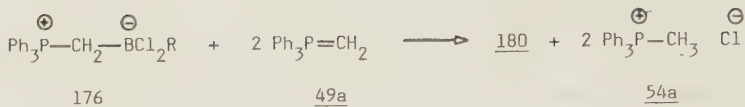
Die in 2.4.1. dargestellten Methylidentriphenylphosphorandichloralkylborane 176a und 176e beinhalteten die Möglichkeit, durch zweimalige Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels geeigneter Basen zu kumulierten Phosphoranen 180 mit einer echten Bor-Kohlenstoff Doppelbindung zu gelangen.



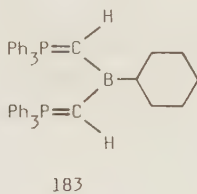
Auf diesem Weg wurden von Bestmann und Schmid ¹²⁴⁾ kumulierte Phosphorane 182 ausgehend von Methylenphosphoran 49a und Isocyanid-dichlorid 18 bzw. Thiophosgen synthetisiert.



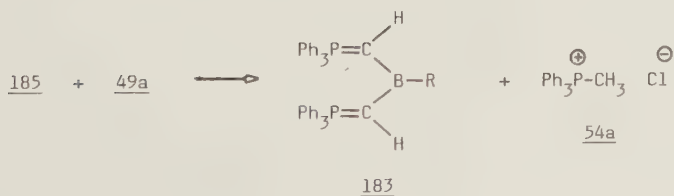
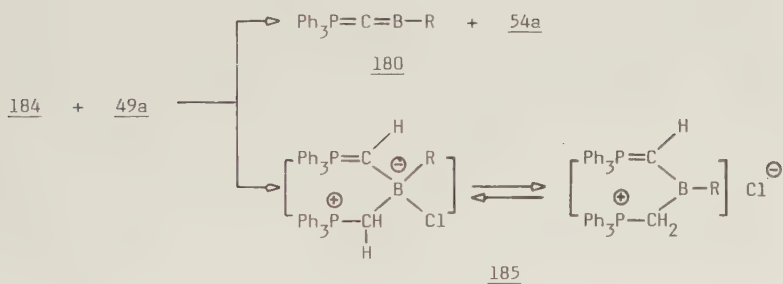
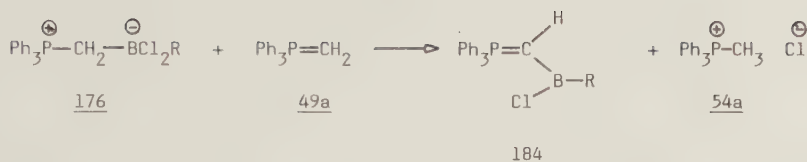
Entsprechende Versuche, auf analogem Weg zu kumulierten Yliden 180 zu gelangen, brachten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Versetzt man eine Suspension von 176a in Benzol oder THF mit zwei Mol Methylenphosphoran 49a, erwartet man im Fall einer Umylidierung zwei Mol Methyltriphenylphosphoniumchlorid 54a, die aus der Reaktionslösung ausfallen sollten.



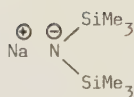
Nach der Zugabe von 49a verfärbt sich die anfangs weiße Suspension binnen kurzer Zeit tief orange. Nach 12 Stunden Rühren wird der verbliebene, weiße Rückstand abfiltriert, getrocknet und durch seine ^1H - und ^{31}P -NMR Daten sowie durch seinen Schmelzpunkt als reines Methylsalz 54a identifiziert. Lediglich die Ausbeute lag deutlich unter der vorausgerechneten Menge für zwei Äquivalente. Weiteres Rühren über 12 Stunden ergab kein weiteres Salz 54a. Nach dem Einengen des Lösungsmittelvolumen fällt aus dem Rückstand durch Zugabe von Hexan ein oranger Feststoff aus, der nicht einheitlich aus einem Produkt bestand und im Massenspektrum unter anderem das Moleküllion einer Verbindung 183 zeigte.



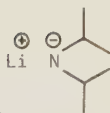
Auch die direkte Umsetzung von Methylphosphoran 49a mit Cyclohexyldichlorboran 175a und Thexyldichlorboran 175b im Verhältnis 3:1 erbrachte wieder deutlich weniger Salz 54a als vorausgerechnet, und ein ähnlich inhomogenes oranges Produkt wie im oben geschilderten Versuch. Durch den massenspektroskopischen Nachweis von 183 und der entsprechenden Verbindung mit dem Thexyl-Rest an Stelle des Cyclohexyl-Rests, war anzunehmen, daß das eingesetzte Methylphosphoran 49a nicht nur als Base, sondern auch als Nucleophil reagierte und durch zwei Umylidierungen und eine Substitution 183 gemäß folgender Gleichung entstand:



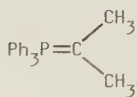
Um die nucleophile Substitution zum Betain bzw. Salz 185 zu vermeiden, wurden sperrigere Basen wie Natriumbistrimethylsilylamid 186, Lithiumdiisopropylamid 187 und Isopropylidentriphenylphosphoran 188 eingesetzt.



186

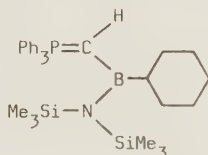


187



188

Im Fall von 188 als Base isoliert man zwar das erwartete Isopropyltriphenylphosphoniumchlorid, aber es gelang nicht, ein definiertes Reaktionsprodukt von 176a zu isolieren und zu charakterisieren. Das gleiche gilt für die Base 187. Mit 176a und 186 als Base wurde ein inhomogenes äußerst luftempfindliches Produktgemisch in geringen Ausbeuten ausgefällt, das im $^1\text{H-NMR}$ und im Massenspektrum eine Verbindung 189 erkennen ließ, die wieder durch Reaktion von 186 sowohl als Base als auch als Nucleophil mit 176a entstanden war. Es gelang aber nicht, 189 rein zu isolieren und näher analytisch zu charakterisieren.



189

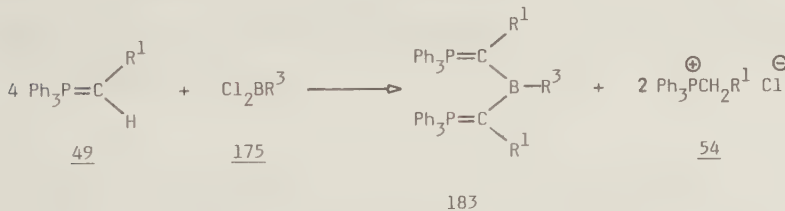
2.4.2. Die Synthese von Bis-(Alkylidentriphenylphosphoran-yl) - monoalkylboranen

Die zunächst unerfreuliche Reaktion der Addukte 176a,e bzw. der Halogenborane 175 mit 49a zum Phosphoran 183 bot dennoch einen interessanten Aspekt, da sich auf diesem Weg ein allgemeiner Zugang zu den bisher unbekannten Phosphoranen des Typs 183 eröffnete.

2.4.2.1. Aus Yliden und Dichlormonoalkylboranen durch Umylidierung.

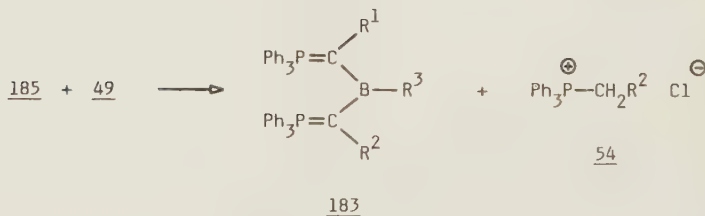
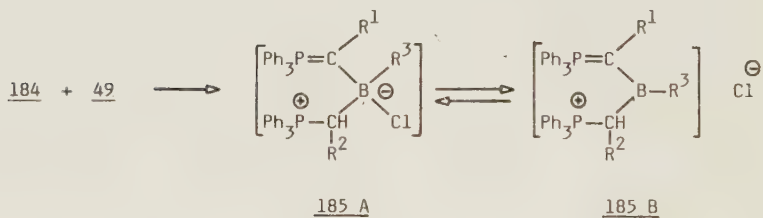
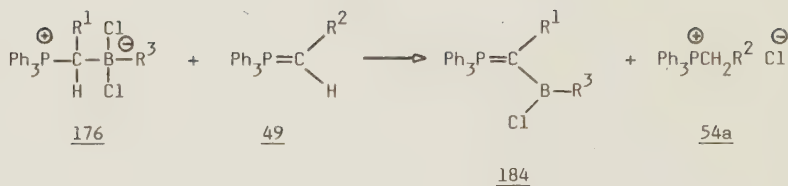
Weg A

Setzt man Ylide 49 mit Dichloralkylboranen 175 im Molverhältnis 4:1 um, isoliert man nach der Reaktion nahezu genau zwei Äquivalente Phosphoniumsalz 54 und ein einheitliches Reaktionsprodukt 183 in guten Ausbeuten durch Ausfällen mit Hexan aus der eingengten Reaktionslösung. Aus dem Ylid 49 und dem Boran 175 entsteht zuerst das Addukt 176, das dann wie in 2.4.2.2. beschrieben zu 183 weiterreagiert. Daß die Ylide 183 in der angegebenen monomeren Form vorliegen und nicht als Dimere oder sogar Trimere, belegen die chemischen Verschiebungen im ^{11}B -NMR (Tabelle 19), die eindeutig ein dreifach koordiniertes Bor beweisen und nicht ein Bor der Koordinationszahl 4, wie es bei den Dimeren oder Trimeren der Fall wäre.



2.4.2.2. Aus den Addukten 176 und Alkylidentriphenylphosphoranen 49 durch Umylidierung. Weg B

Durch Umsetzung der Addukte 176 mit 3 Äquivalenten 49 gelangt man ebenfalls zu den "Bisylidboranen" 183 und nahezu zwei Äquivalenten Phosphoniumsalz 54 durch Umylidierung. Als Zwischenstufe entsteht zunächst durch Umylidierung das Monoalkylchlorborylalkyliden-triphenylphosphoran 184. Durch nucleophilen Angriff von 49 an 184 bzw. durch nucleophile Substitution entstehen das Betain 185A bzw. das Salz 185B, aus dem durch eine zweite Umylidierung 183 und das Phosphoniumsalz 54 entstehen. Auf diesem Weg lassen sich auch "Bisylidborane" 183 mit unterschiedlichen Resten R^1 , R^2 am Ylid erhalten.



Die auf diesem Weg dargestellten "Bisylidborane" 183 sind in der Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19

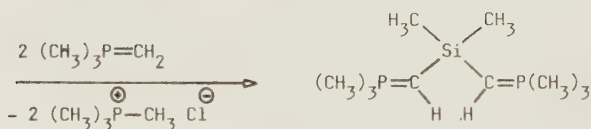
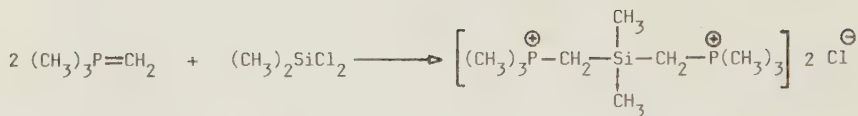
Bis-(Alkylidentriphenylphosphoran-yl)-monoalkylborane 183 aus Phosphoranen 49 und Alkyldihalogenboranen 175 bzw. Triphenyl-alkylphosphonium-alkyl-dihalogenboraten 176

183	R ¹	R ²	R ³	Ausb. %	³¹ P a	¹¹ B a	Weg
a	H	H	c-C ₆ H ₁₁	94.4	+17.37	+52.25	A, B
b	H	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	82.8	+21.07		B
	CH ₃	H	c-C ₆ H ₁₁	76.0	+15.62	+49.2	B
c	H	H	Thexyl ^b	89.8	+15.92	+44.13	A, B
d	H	H	TMP ^c	79.8	+11.64	+45.57	A
					+16.0		

a) in C₆D₆ b) Thexyl = 2.3.Dimethylbutyl- c) TMP = 1.1,5.5-Tetramethylpiperidyl-

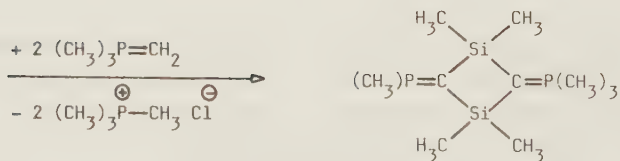
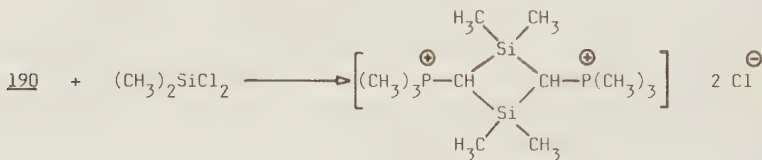
Bei den Verbindungen 183 handelt es sich um intensiv gelb bis rot gefärbte Feststoffe, die in ihrem Verhalten den reaktiven Yliden 49 sehr ähneln. Durch Kontakt mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit werden sie rasch zersetzt, ebenso in protonenaciden Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform. Durch die große Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit war es teilweise unmöglich, korrekte Elementaranalysen zu erhalten. Die Ylide 183 sind in organischen Solventien wie Toluol, Benzol, THF oder Diäthyläther sehr gut löslich.

Ähnliche Ylide, die an Stelle des Bors in 183 ein Siliciumatom tragen, wurden von Schmidbaur und Mitarbeitern auf ganz analogem Weg erhalten¹²⁵⁾ und beweisen wieder die starke Ähnlichkeit zwischen der Bor- und der Siliciumchemie. Die Verbindung 190 wurde aus Dimethyldichlorsilan und Trimethylmethylenphosphoran erhalten, indem das Halogensilan langsam zum vorgelegten Ylid in Äther getropft wurde.



190

Beim umgekehrten Vorgehen, indem man das Ylid langsam zum vorgelegten Halogensilan tropft, tritt eine Zyklisierung zur Verbindung 191 ein.



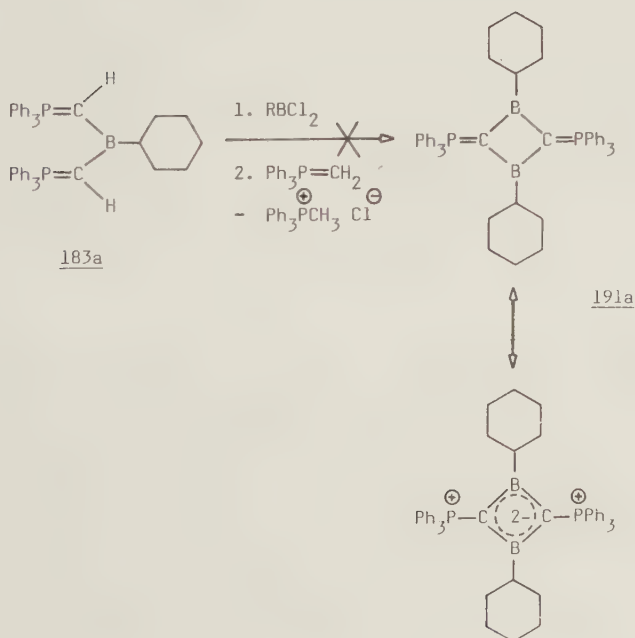
191

Mit den Yliden 183 wurde eine analoge Umsetzung versucht, die zu einem neuen Typ aromatischer Diboracyclobutane bzw. Diborete 191a führen sollte. Als kristalline Feststoffe könnten diese durch Röntgenstrukturanalyse neue und zusätzliche Aufschlüsse über derartige Diborete ergeben.

Die Umsetzung von 183a mit dem Dichloralkylboran 175a und nachfolgende Zugabe von Methylenphosphoran als Base führte jedoch nicht zu der erwarteten Verbindung 191a, sondern es entstand nur weiteres 183a.

Daraus war zu folgern, daß 183a mit 175a unverändert in der Lösung vorlagen und keine Reaktion miteinander eingegangen waren. Nach Zugabe des Ylids als Base reagierte dieses dann mit dem Halogenboran nach dem bekannten Mechanismus ab und es entstand weiteres 183 und Phosphoniumsalz 54a.

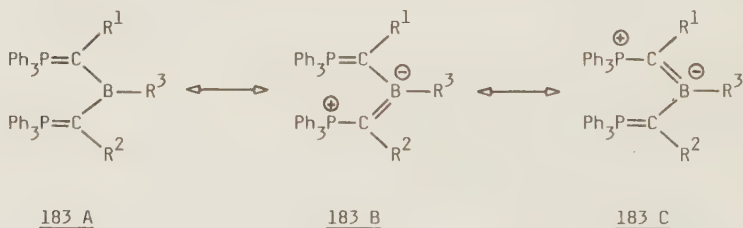
Eine analoge Reaktion von 183a mit Dimethyldichlorsilan führte ebenfalls zu keiner Umsetzung.



2.4.2.3. Die spektroskopischen Eigenschaften der Bis-(Alkyliden-triphenylphosphoran-yl)monoalkylborane 183

^{31}P - und ^{11}B -NMR Spektren

Durch die beiden Ylid-Substituenten verteilt sich gemäß der Resonanzformeln 183 die Ladungsdichte der carbanionischen Zentren zweier Ylide auf das Bor. Im Mittel muß also jedes Ylid nur noch die Hälfte an Elektronendichte an das Bor abgeben, im Gegensatz zu den Phosphoranen 53, in denen nur ein freies Elektronenpaar mit dem leeren Orbital am Bor in Konjugation tritt. Die beiden Ylide in 183 werden dadurch nur um die Hälfte weniger stabilisiert und positiviert, was sich in einer Verschiebung der Phosphoresonanzen zu höherem Feld (im Vergleich zu den Yliden 53) äußert. Die ^{31}P -Kerne in 183 absorbieren dadurch wieder im Bereich der reaktiven, nicht heteroatomsubstituierten Ylide.



Für 183b werden wie erwartet zwei verschiedene Signale für die am α -Kohlenstoff unterschiedlich substituierten Ylid-Reste beobachtet, während die Moleküle 183a und 183c offensichtlich symmetrisch sind und infolge ihrer C_2 -Symmetrie identische Phosphor-Kerne besitzen. Für 183d werden überraschend zwei unterschiedliche Signale beobachtet, obwohl das Molekül zunächst symmetrisch aufgebaut zu sein scheint. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß durch die große räumliche Ausladung des Tetramethylpiperidylrests zwei verschiedene Konfigurationen von 183d in der Lösung eingefroren

waren, die dann zwei verschiedene Absorptionen im NMR Spektrum hervorriefen.

Nach den Resonanzstrukturen 183A-C ändert sich an den elektronischen Verhältnissen am Bor-Kern nichts gegenüber 53, da dieser immer nur ein Elektronenpaar zur Konjugation heranzieht. Die ^{11}B -Resonanzen sind deshalb von denen der Phosphorane 53 nicht deutlich verschieden, wenn auch noch etwas mehr zu höherem Feld verschoben. Der Grund dürfte die insgesamt doch etwas höhere Elektronendichte am Bor durch zwei Substituenten mit freiem Elektronenpaar sein.

^{13}C - und ^1H -NMR Spektren

Die ^1H -NMR Spektren der Ylide 183a und 183b sind durch das breite Signal des Cyclohexylrings wenig strukturiert, aber es sind das Dublett des Methinprotons bzw. das der Methylgruppe noch zu erkennen. Die anderen Ylide weisen im ^1H -NMR die erwarteten Signale für chemisch unterschiedliche Protonen auf. Die ^{13}C -NMR Spektren lassen neben dem typischen Signalbereich der durch Phosphorkopplung aufgespaltenen Kohlenstoffe der Phenylringe die C-Atome der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 gut erkennen, auch ist wieder das an das Bor gebundene C-Atom als breites Signal leicht zuzuordnen. Für 183c und 183d wird der Ylid-Kohlenstoff bei Raumtemperatur als Dublett zweier breiter Signale beobachtet.

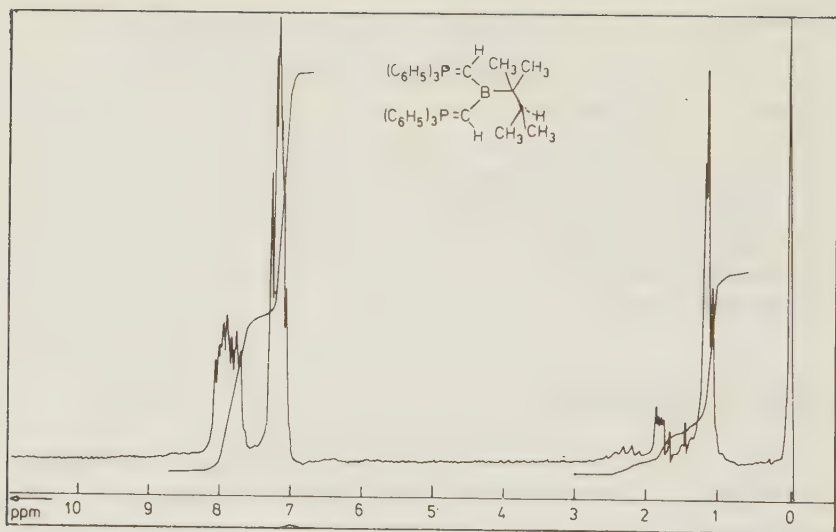


Abb. 27 $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) von **183c** in C_6D_6

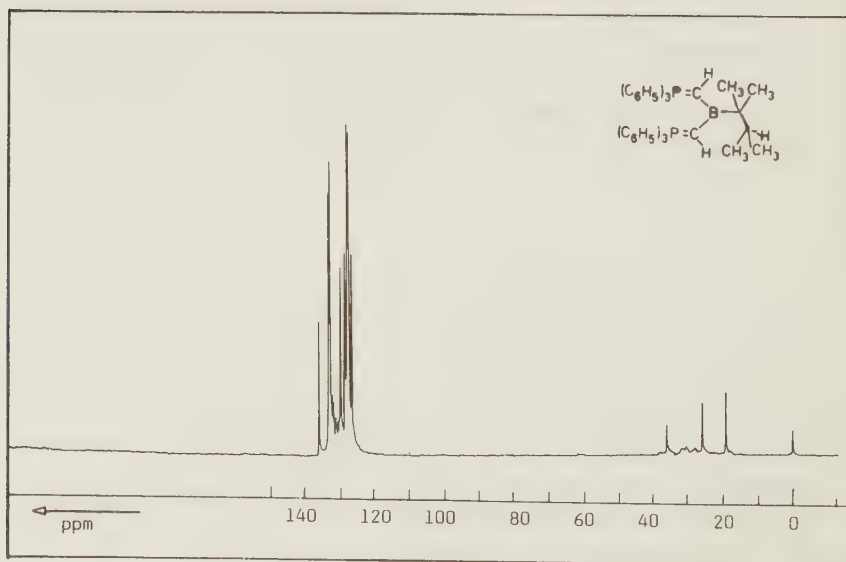
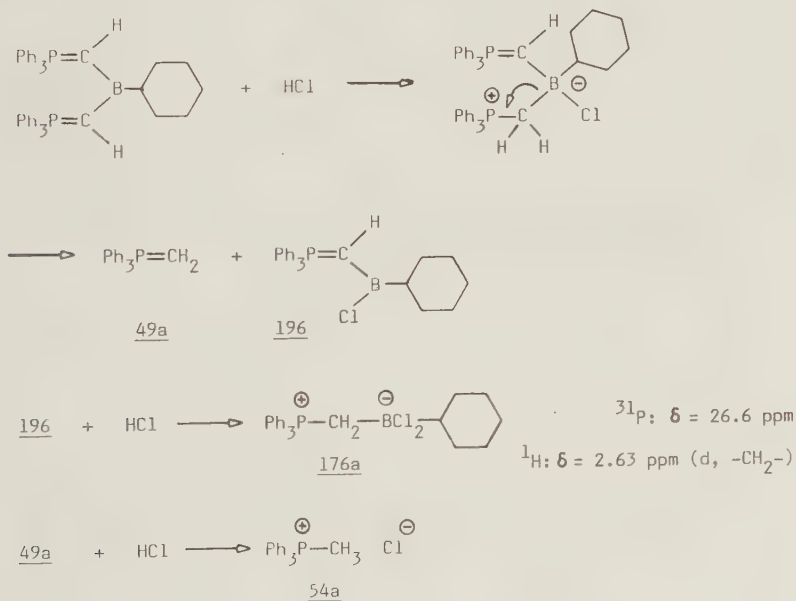


Abb. 28 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) von **183c** in C_6D_6

2.4.2.4. Umsetzung von 183a mit HCl und 183d mit p-Methoxybenzaldehyd

Durch Reaktion mit Chlorwasserstoff werden auch die "Bisylidborane" 183 analog zu den Phosphoranen 53 in die Ausgangskomponenten unter Umkehrung der Bildungsreaktion gespalten. Bei der Reaktion von 183a mit Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur in Äther verschwindet die orange Farbe der Lösung rasch, und es fällt ein weißer Feststoff aus, der, wie durch ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren bewiesen wurde, aus einem Gemisch aus dem Betain 176a und Methyltriphenylphosphoniumchlorid 54a im Verhältnis 1:1 besteht.

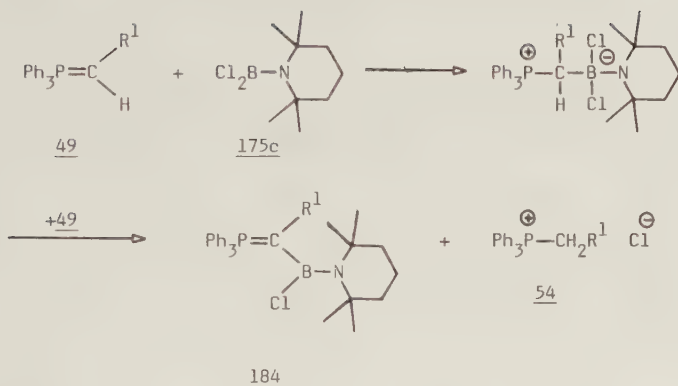


Da die Ylide 183 nicht mehr so stark stabilisiert sind wie die Ylide 53, und damit auch reaktiver sein sollten, wurde erwartet, daß sie mit Aldehyden auch leichter und schneller eine Wittig-Reaktion eingehen. Zur Probe wurde 194d ausgewählt, das durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff, das zusätzlich zu den beiden Yliden noch mit dem Boratom in Konjugation tritt, am reaktivsten von den Yliden 183 sein sollte.

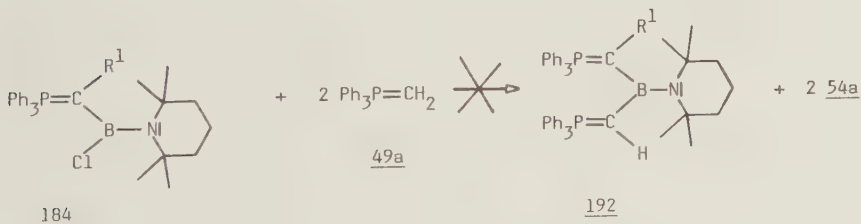
Erhitzt man 183d in THF fünf Tage unter Rückfluß mit zwei Äquivalenten p-Methoxybenzaldehyd, gewinnt man über 50 % des eingesetzten Ylids unverändert zurück. Die Reaktion verlief noch träger als mit den Phosphoranen 53. Als Reaktionsprodukt des abreagierten Anteils von 183d wurde wieder das Wittig-Produkt aus Methylenphosphoran 49a und dem Aldehyd, p-Methoxy-Styrol isoliert und identifiziert. 183d reagierte damit analog zu 53 mit Aldehyden nach dem bisher unbekannten Mechanismus.

2.4.3. 1-(1.1,5.5 Tetramethylpiperidyl-chlor-boryl)alkyliden-triphenylphosphorane. Der Nachweis der Zwischenstufe 184 bei der Synthese der Phosphorane 183.

Für Reste $R^1 \neq H$ in 49 und $R^3 = \text{Tetramethylpiperidyl}$ in 175c lassen sich auch die Zwischenstufen 184 bei der Synthese der Ylide 183 nachweisen. Setzt man ein Alkylidentriphenylphosphoran 49 dieser Art mit dem Chlorboran 175c im Molverhältnis 4:1 um, erhält man nur ungefähr die Hälfte der erwarteten Ausbeute an Phosphoniumsalz 54. Offenbar hatte nur ein Umylidierungsschritt stattgefunden und nicht wie bisher zwei Umylidierungsschritte. Aus der Lösung fällt man nach Abfiltrieren des Phosphoniumsalzes ein Produkt aus, das im Massenspektrum ein Molekülion für die Zwischenstufe 184 ergab, und nicht die Masse für das erwartete Ylid 183. Wiederholt man die Reaktion zwischen 49 und 175c im Molverhältnis 2:1, erhält man neben einem Mol Phosphoniumsalz 54 die Verbindung 184 als einziges Reaktionsprodukt in reiner Form. Dadurch war bewiesen, daß 184 ein echtes Zwischenprodukt bei der Reaktion von 49 mit 175 zu 183 darstellt.



Während für $R^1 = H$ in 49 die zweimalige Substitution am Dihalogenboran 175c noch stattfindet, ist für Alkylreste R^1 das Chlorid in 184 sterisch zu stark abgeschirmt, um einer zweiten Substitution zugänglich zu sein. Auch wenn man das Phosphoran 184 erneut mit zwei Äquivalenten Methylentriphenylphosphoran 49a umzusetzen versucht, den Substituenten R^1 also so klein wie möglich hält, findet keine zweite Substitution des Chlors durch 49a zum gemischten 192 statt, und man erhält 184 unverändert zurück.



In der Tabelle 18 sind die beiden Phosphorane 184, die aus 49a und c mit 175c erhalten wurden, zusammengefaßt.

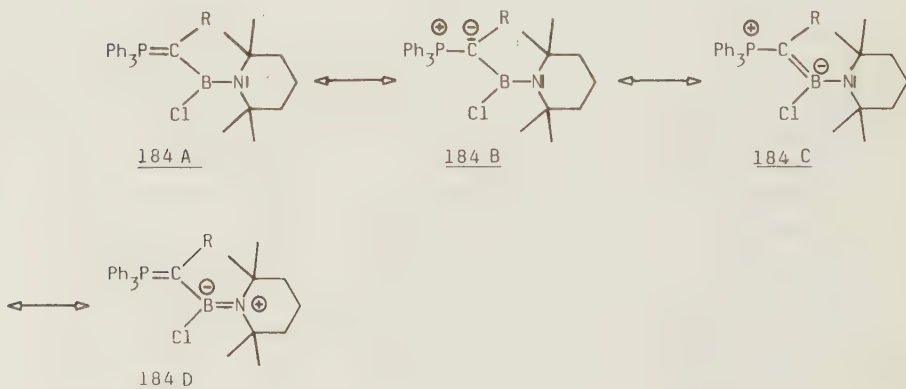
Tabelle 20

(1.1,5.5-Tetramethylpiperidyl-chlor-boryl)alkylidenphosphorane aus Phosphoranen 49 und Tetramethylpiperidylchlorboran 175c

184	R ¹	Ausb. %	³¹ P	¹¹ B
a	CH ₃	90.0	+28.6	+40.9
b	C ₂ H ₅	85.5	+27.6	+40.3

2.4.3.1. Die spektroskopischen Eigenschaften der 1-(1.1,5.5 Tetramethylpiperidyl-chlor-boryl)alkylidentriphenylphosphorane 184

Für die Phosphorane 184 sind wieder mehrere Resonanzstrukturen 184A bis 184D möglich, die eine qualitative Aussage über die elektronischen Verhältnisse der beiden Heteroatomkerne Phosphor und Bor am Ylid erlauben sollten.



Dadurch, daß sowohl das carbanionische C-Atom 184C als auch das freie Elektronenpaar am Stickstoff 184D mit dem unbesetzten Orbital am Bor konjugieren können, ist zu erwarten, daß der Phosphor in 184 mehr Elektronendichte vom carbanionischen Kohlenstoff erhält als in den Yliden 53. Die resultierende schwächere Positivierung sollte sich dann in einer Phosphorresonanz bei höherem Feld gegenüber 53 äußern. Dennoch liegen die chemischen Verschiebungen von 184 im Bereich von 53b und 53d (Tabelle 18). Dies kann nur auf das induktiv elektronenziehende Chlor zurückzuführen sein, welches die Elektronendichte am Phosphorkern erniedrigt und den elektronendrückenden Effekt des Stickstoffs am Bor wieder ausgleicht. Im Mittel sind die Verhältnisse denen der Phosphorane 53 ähnlich.

Tabelle 21

Vergleich der ^{31}P - und ^{11}B -NMR Daten der Phosphorane 53b und 53d mit den Daten von 184a und 184b

R, R ¹	184	^{31}P	^{11}B	53	^{31}P	^{11}B
CH ₃	a	+28.6	+40.9	b	+26.3	+56
C ₂ H ₅	b	+27.6	+40.3	d	+27.0	+55

Die Resonanzen der ^{11}B -Kerne sind jedoch gegenüber den Phosphoranen 53b,d zu noch höherem Feld verschoben. Grund dafür können nur die beiden Elektronenspendender Ylid und Amin sein, die dem Borkern noch mehr Ladung zur Verfügung stellen als das ylidische C-Atom in 53 alleine. Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren ergeben die erwarteten Signale für die verschiedenen Protonen und Kohlenstoffe. Das ylidische C-Atom läßt sich im ^{13}C -NMR weder bei Raumtemperatur noch bei tiefen Temperaturen erkennen.

Im Massenspektrum ergeben die Verbindungen 184 die typischen Cluster für Moleküle mit den zwei Heteroatomen Bor und Chlor. Jedem Fragment, das Chlor und Bor enthält, ist ein um zwei Masseneinheiten höherer Peak (^{37}Cl) und der um eine Masseneinheit kleinere Peak (^{10}B) im charakteristischen Verhältnis zugeordnet. In

den Abbildungen 29 und 30 ist das ^1H -NMR und ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum von 184a bzw. 184b abgebildet.

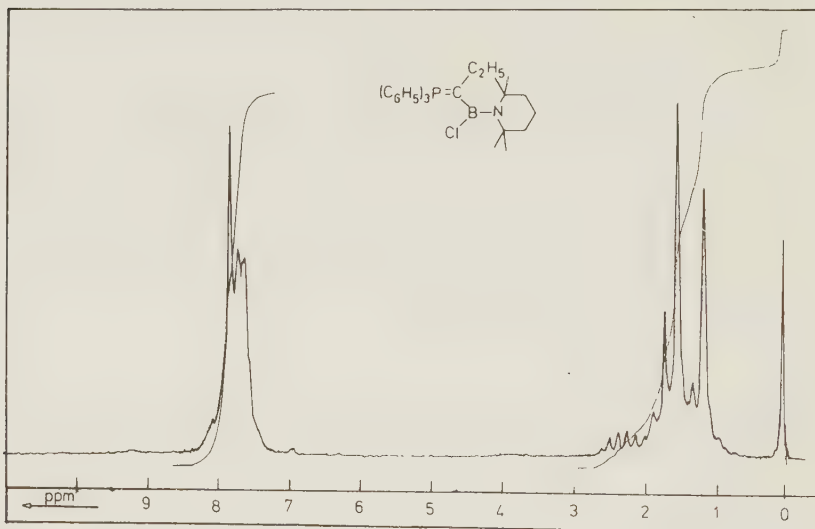


Abb. 29: ^1H -NMR von 184b in CDCl_3 (60 MHz)

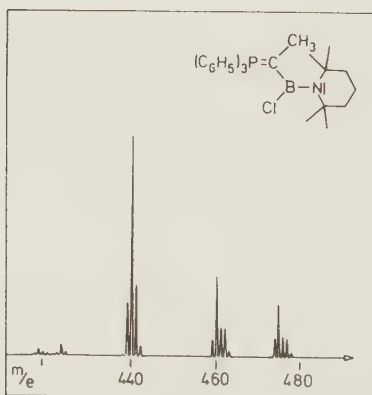
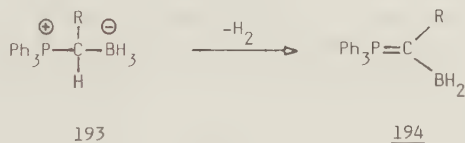


Abb. 30: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von 184a

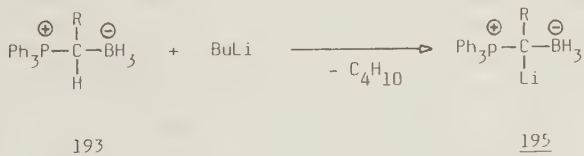
2.5. Reaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Basen und Elektrophilen. Versuche zur Synthese von Boranylalkylidentriphenylphosphoranen und Versuche zur Struktur-
aufklärung.

2.5.1. Versuche zur Dehydrierung von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit Butyllithium und Alkylhalogeniden zu 1-Boranylalkylidentriphenylphosphoranen.

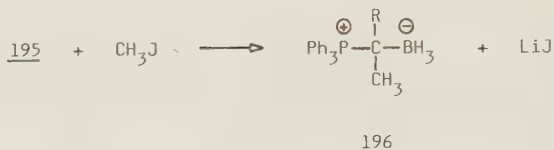
Ausgehend von den Alkylidentriphenylphosphoranboranen 193 wurde versucht, ob die den Phosphoranen 53 homologen BH_2 -substituierten 1-Boranylalkylidentriphenylphosphorane 194 durch Dehydrierung darstellbar sind.



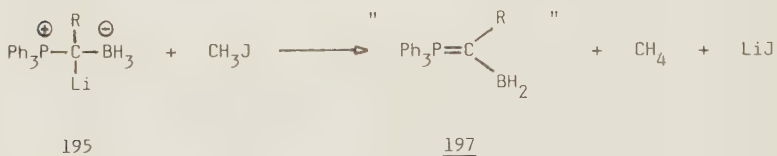
Grund für diese Überlegungen waren Beobachtungen, die bei Untersuchung der Acidität des α -H-Atoms in 193 gemacht wurden. Um festzustellen, ob das H-Atom acid genug für eine Deprotonierung durch eine starke Base ist, wurde eine Suspension von 193 in THF mit Butyllithium zur Reaktion gebracht. Sofort nach Zugabe der Base beobachtet man einen Farbumschlag von farblos nach dunkelrot, was zunächst für die Entstehung eines lithiierten Betains 195 sprach.



Um 195 abfangen zu können, wurde es mit Methyljodid behandelt, um so zu dem Betain 196 zu gelangen.



Nach Zugabe des Halogenids entsteht jedoch kein Niederschlag von 196, sondern es setzt eine heftige Gasentwicklung unter Entfärbung der roten Lösung ein. Da bekannt war, daß die Betaine 193 mit Alkylhalogeniden unter Hydridübertragung reagieren ¹²⁶⁾, wurde angenommen, 195 reagiere mit dem Alkylhalogenid unter Hydridabspaltung zu Methan und zum Boranylylid 197.

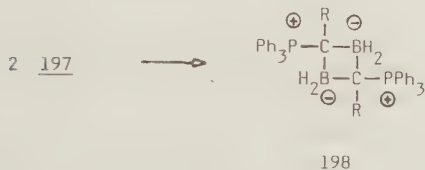


Wiederholt man das Experiment mit Triphenylchlormethan als Alkylhalogenid, kann man im ¹H-NMR der Reaktionslösung Triphenylchlormethan nachweisen und nach Abziehen des Solvens aus dem verbleibenden Rückstand auch durch Sublimation isolieren. Eine Hydridabstraktion hatte demnach stattgefunden.

Kurz nach Zugabe des Triphenylchlormethans beginnt aus der Lösung ein gelber Feststoff auszufallen, der nach zwölf Stunden abfiltriert und analysiert wurde. Ein erhebliches Hindernis bei der Strukturaufklärung bildete die extreme Unlöslichkeit des Feststoffs in allen organischen Lösungsmitteln außer heißem Chlorbenzol, in welchem er sich aber nach kurzer Zeit zersetzte.

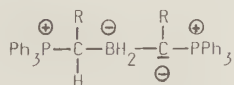
Im Elektronenstoß Massenspektrum wird für den isolierten Feststoff ein Ion höchster Masse beobachtet, das genau dem Molekulation der gesuchten Verbindung 197 entsprach.

Die B-H Bande im IR Spektrum deutete dagegen auf eine Boratstruktur, also ein vierfach koordiniertes Bor, hin und nicht auf eine Boranstruktur, wie sie 197 besitzt. Möglich war, daß die Boratstruktur durch Dimerisation von zwei Molekülen 197 entstanden war, und somit 198 an Stelle von 197 vorlag.



Im ^{11}B -NMR absorbieren die ^{11}B -Kerne des Bruchteils von 197, der löslich ist, deutlich rechts von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, was wiederum auf ein vierfach koordiniertes Bor hindeutete. Neben dem Signal einer BH_2 -Gruppe, das durch Wasserstoffkopplung zu einem schwach strukturierten Triplet aufgespalten war, erschien zusätzlich das Signal für eine BH_3 -Gruppe. Die unbekannte Verbindung 197 mußte also neben BH_2 -Resten auch einen BH_3 -Rest im Molekül enthalten. Durch die schlechte Löslichkeit erbrachten ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren keine zusätzlichen Informationen über die Struktur von 197. Im ^{31}P -NMR Spektrum werden zwei Signale unterschiedlicher chemischer Umgebung beobachtet.

Die Untersuchung einer der Verbindungen 197 ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) durch sanfte Ionisierung mittels Schwerionenbeschuß ¹²⁷⁾ und Analyse der so erhaltenen Fragmente in einem Flugzeit-Massenspektrometer, ließen ein Fragment 199 höchster Masse erkennen, das neben zwei Phosphoniumresten eine BH_2 -Gruppe enthielt.



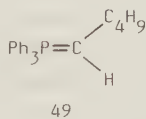
199

Um eine nähere Aussage über den Reaktionsablauf von 193 mit Butyllithium und Triphenylchlormethan zu bekommen, und damit eventuell auch mehr Anhaltspunkte über die Struktur von 197 wurden die Einzelreaktionen von 193 mit der Base und dem Halogenid untersucht.

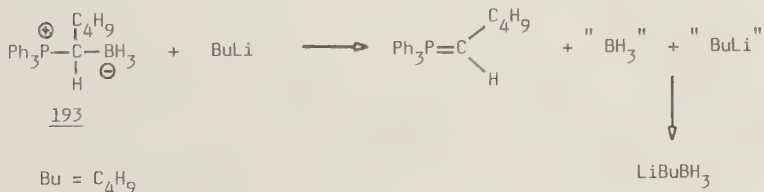
2.5.2. Reaktionen von 193 mit Butyllithium

Um sicher zu stellen, daß Butyllithium mit 193 auch wirklich zu 195 reagiert und ob die Reaktion quantitativ verläuft, wurde diese Umsetzung im ^{31}P - und ^{11}B -NMR verfolgt. Dazu wurde eine kleine Menge von 193 mit Butyllithium in einem kleinen Schlenkrohr umgesetzt und anschließend eine Probe für das NMR entnommen.

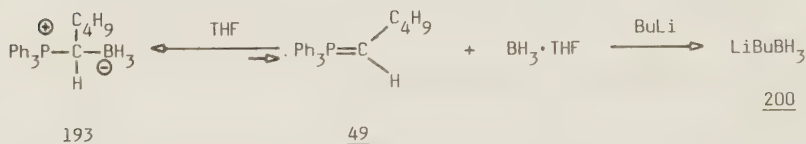
Im ^{31}P -NMR werden zwei Signale beobachtet, von denen das eine bei $\delta = 33.05$ ppm dem eingesetzten Betain 193 zugeordnet werden mußte, das andere durch Vergleich mit Literaturwerten dem 193 zugrunde liegenden Phosphoran 49 mit einer Verschiebung von $\delta = 12.1$ ppm.



Offenbar findet in Gegenwart von Butyllithium eine Abspaltung von BH_3 an einem Teil von 193 zum Ylid 49 statt,



oder zwischen 193 einerseits und dem Phosphoran 49 und Boran andererseits liegt ein Gleichgewicht vor, daß sich fast vollständig auf der Seite von 193 befindet.



Die Alkylolithiumverbindung reagiert dann nicht mit 193, sondern mit dem Boran zum Lithiomonoalkylborat 200 ¹²⁷⁾, wobei durch Entfernen des Borans aus dem Gleichgewicht weiteres 193 in Ylid und Boran dissoziieren kann. Die rote Farbe der Lösung rührt dann nicht von 195 sondern von 49 her.

Dieser Reaktionsverlauf erklärt auch verschiedene Produkte, die im ¹¹B-NMR bei der Reaktion von 193 mit Butyllithium beobachtet werden. Neben dem BH₃-Quartett von 193 bei δ = -27.6 ppm wird ein Triplett bei δ = -16.4 ppm beobachtet, dazu einige weitere kleine Signale geringer Intensität. Durch ein Entkoppeln der Wasserstoffatome erweist sich das Quartett als Überlagerung mehrerer Verbindungen mit ähnlicher chemischer Verschiebung und BH₃-Struktur. Im Rahmen der Meßgenauigkeit können ein Teil der Daten der Verbindungen im ¹¹B-NMR mit den Daten verschiedener Lithiumalkylborate LiR_nBH_{4-n} verglichen werden, die von Nöth und Mitarbeitern ¹²⁸⁾ bei der Umsetzung verschiedener BH₃-Donor Komplexe (Donor = THF, (CH₃)₂S, (CH₃)₃N ...) mit Alkylolithiumverbindungen erhalten wurden.

Bei der Reaktion von BH₃·THF mit Butyllithium wurden alle Vertreter der Lithiumalkylborate LiR_nBH_{4-n} nachgewiesen, die in Abhängigkeit vom Rest R in unterschiedlichen Mengen entstehen. Zieht man zum Vergleich zusätzlich Daten von Lithiumalkylboraten heran, die von H.C. Brown und Mitarbeitern bei der Umsetzung verschiedener Alkalimetallhydride mit Borestern erhalten wurden ^{129, 130)},

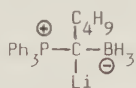
lassen sich für die Signale im aufgenommenen ^{11}B -NMR Spektrum folgende Zuordnungen treffen (Tabelle 21):

Tabelle 22

Struktur	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B}$ (Lit.)	
<u>193</u>	-27.6 (q)	- -	
LiBuBH_3	-28.1 (q)	-28.1 (127)	Bu = $-\text{C}_4\text{H}_9$
LiBu_2BH_2	-16.4 (t)	-16.4 (128)	
LiBBu_4	-17.6 (s)	-17.5 (126)	
		(sehr geringe Menge)	

Eine der zusätzlichen Verbindungen mit BH_3 -Rest könnte eventuell doch dem Betain 195 zugerechnet werden, wenn man annimmt, daß sich das Betain 195 und das Addukt 193 im ^{31}P -NMR nicht unterscheiden.

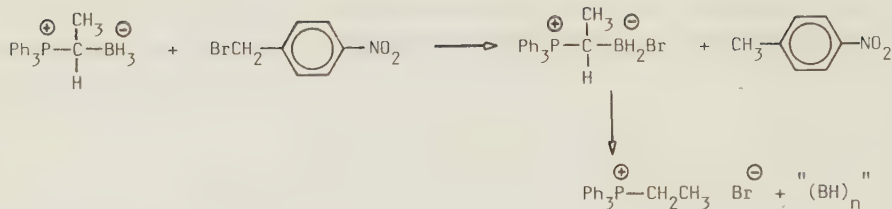
Die Spektren zeigen insgesamt, daß die Umsetzung von 193 mit Butyllithium keineswegs vollständig verläuft, und zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt führt.



195

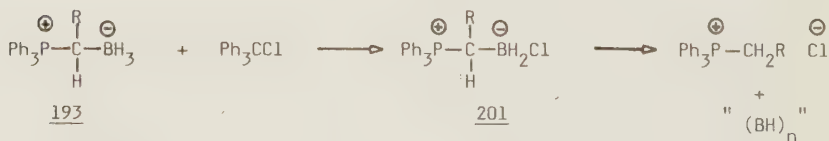
2.5.3. Reaktion von Alkyldentriphenylphosphoranboranen mit Triphenylchlormethan

Es wurde bereits erwähnt, daß die Addukte 193 Hydrid auf Alkylhalogenide übertragen und dabei selbst in die ihnen zugrunde liegenden Phosphoniumsalze und eine unbekannte, wahrscheinlich polymere Borverbindung übergehen ⁽¹²⁵⁾.



Näherer Aufschluß über den bisher unbekannten Mechanismus dieser Reaktion wurde wieder von Untersuchungen im ^{31}P - und ^{11}B -NMR erhofft.

Gibt man zu einer Lösung des Betains 193 in Chloroform eine entsprechende Menge Triphenylchlormethan, so verschwindet in den drei untersuchten Fällen von 193 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) nach ca. 12 Stunden das Betain 193 und an dessen Stelle treten zwei neue Verbindungen. Für die Reste $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 in 193 handelte es sich bei den neuen Verbindungen einmal um das Phosphoniumsalz, das 193 zugrunde liegt, zum anderen um eine Verbindung, bei der vermutet wurde, es handle sich um das Monochlorboranaddukt 201, das durch Hydrid-Halogenid-Austausch entstanden war. Dieses wandelte sich nach längerer Reaktionszeit in das Phosphoniumsalz um.

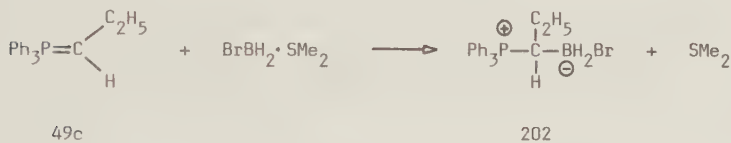


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Für den Rest $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ in 193 entstand mit Triphenylchlormethan überraschend nur ein Reaktionsprodukt, wie aus den ^{31}P und ^{11}B -NMR Spektren hervorging. Dabei handelte es sich nicht um das Phosphoniumsalz, sondern wieder um das vermutete Addukt 201.

Um die Existenz von 201 abzusichern und um Vergleichswerte für die ^{31}P - und ^{11}B -NMR Spektren zu erhalten, wurde das Ylid 49c mit dem Monobromboran Dimethylsulfid Komplex umgesetzt. Das daraus resultierende Addukt wurde dann spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum zeigt die erwartete BH-Bande bei 2330 cm^{-1} und im Massenspektrum wird das Molekölion für das erwartete Betain 202 beobachtet.



Im ^{31}P -NMR lag neben mehreren Nebenprodukten geringer Konzentration ein Hauptprodukt vor, das bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 33.22\text{ ppm}$ absorbierte, die ganz in der Nähe der Signale für die Verbindungen 201 lag. Auch im ^{11}B -NMR wurde eine Hauptkomponente neben verschiedenen Nebenprodukten beobachtet, dessen chemische Verschiebung bei $\delta = -10.9\text{ ppm}$ im Bereich des Wertes für die Verbindung 201 mit $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ bei $\delta = -9.12\text{ ppm}$ beobachtet wurde.

Zwar war das Monobrom-Addukt 202 nicht sauber darstellbar, aber dessen ^{31}P - und ^{11}B -NMR Daten ließen doch den Schluß zu, daß es sich bei den Verbindungen 201 um die Monohalogenborate handelte.

Tabelle 23

^{31}P - und ^{11}B -NMR Daten der durch Umsetzung der Addukte 193 mit Triphenylchlormethan erhaltenen Addukte 201

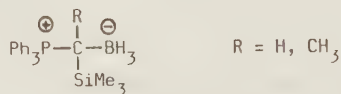
Struktur	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{11}\text{B}$
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Ph}_3\text{P}-\text{C}-\text{BH}_2\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array} $	33.22	-10.9

Fortsetzung Tabelle 23

Struktur	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{11}\text{B}$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^--\text{BH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	32.88	-
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^--\text{BH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	33.03	-9.12
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^--\text{BH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	32.26	-8.32

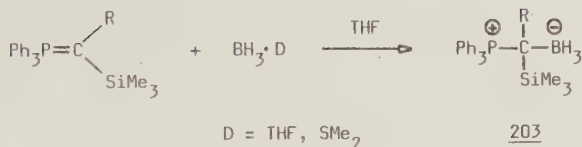
2.5.4. Desilylierung von Addukten aus 1-Trimethylsilylalkyliden-triphenylphosphoranen und Boran

Nachdem mit Butyllithium das Anion von 193 nicht erhalten werden konnte, wurde versucht, über silylierte Addukte 203 zum Anion von 193 zu gelangen.

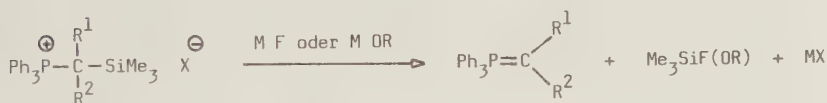


203

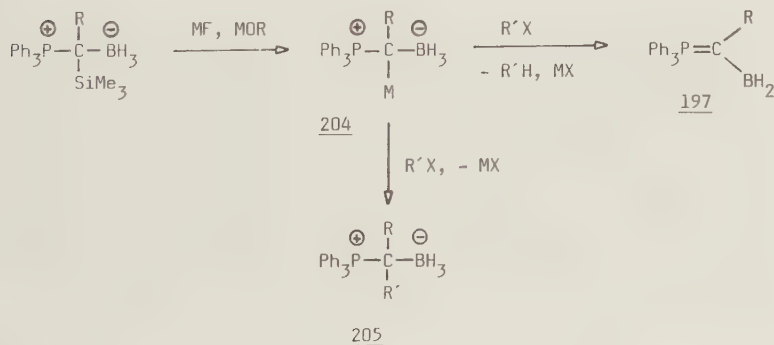
Die silylierten Addukte 203 entstehen durch einfache Addition von Boran als THF oder Dimethylsulfid Komplex an 1-Trimethylsilylalkylidentriphenylphosphorane in THF als Lösungsmittel.



Vom Silicium ist bekannt, daß es eine hohe Affinität gegenüber Fluor oder Sauerstoff besitzt. Diese Eigenschaft wurde bei der Desilylierung silylierter Phosphoniumsalze zur Darstellung von 1,1-Dialkylmethylen-triphenylphosphoranen benutzt ¹³¹⁾.



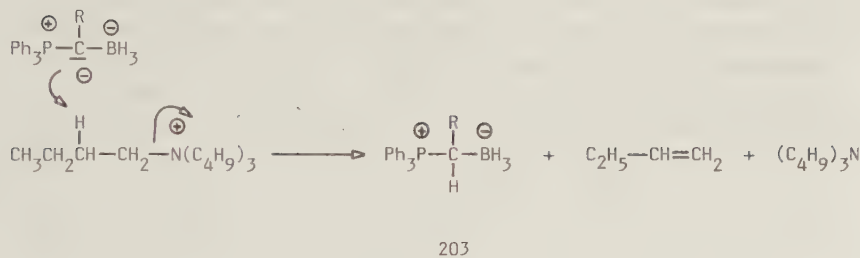
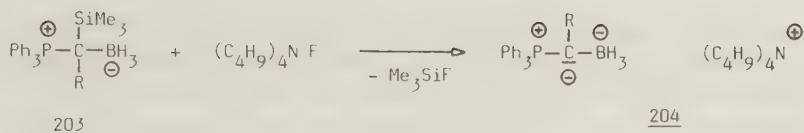
Es bestand somit die Möglichkeit, daß die Betaine 203 durch Desilylierung in ein Ylid der Struktur 204 überführt werden können. Durch Addition eines Alkylhalogenids sollte wieder ein Betain 205 entstehen oder durch Hydridabstraktion das gesuchte Borylid 197.



Dazu wurden die Betaine 203a ($R = H$) und 203b ($R = CH_3$) mit verschiedenen Desilylierungsmitteln wie Cäsiumfluorid, Kaliumtertiärbutylat und Tetrabutylamoniumfluorid umgesetzt.

Mit CsF beobachtet man mit dem Fortschreiten der Reaktion eine zunehmende Rotfärbung der anfangs farblosen Lösung von 203 in Dimethylformamid. Die Farbe deutet auf eine ylidische Spezies hin, die durch ein reaktives Alkylierungsmittel wie Methyljodid oder Benzyljodid abgefangen werden sollte. Nach der Zugabe von Methyljodid setzte analog zu den Betainen 193 nach der Umsetzung mit Butyllithium und Zugabe von Methyljodid eine heftige Gasentwicklung ein, die auf eine Hydridabstraktion an der BH_3 -Gruppe und nicht auf eine Alkylierung schließen ließ. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung konnte jedoch kein der Verbindung 197 entsprechendes Produkt isoliert werden. Lediglich das 203 entsprechende unsilylierte Addukt 193 mit H an Stelle der Trimethylsilylgruppe wurde in einer Ausbeute von 43 % gefunden. Die Entstehung dieser Verbindung gab einen Hinweis darauf, daß ein Anion 204 entstanden war, das auf unbekanntem Weg durch Aufnahme eines Protons in das Betain 193 übergegangen war.

Nachdem das Reaktionsgeschehen mit CsF als Desilylierungsmittel etwas undurchsichtig blieb, wurde als Fluorid Tetrabutylamoniumfluorid als Desilylierungsmittel untersucht. Zwei bis drei Stunden nach Zugabe des Fluorids zur klaren Lösung von 203 in THF trübte sich die Lösung, und es begann ein weißer Feststoff auszufallen. Nach zwölf Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und durch Vergleich seiner analytischen Daten mit denen authentischen Vergleichsmaterials als das unsilylierte Betain 193 identifiziert. Die Überführung von 203 in 193 verlief in guten Ausbeuten von ca. 90 % und bewies, daß nach Entfernung der Silylgruppe ein anionisches Produkt 204 entstanden war. Durch Protonenübertragung entstand daraus dann das unsilylierte Addukt 193. Als Protonenquelle kamen eigentlich nur die H-Atome des Tetrabutylamoniumions in Frage. Durch einen Hofmann-Abbau wurde das β -H-Atom am Amoniumion von der Base 204 entfernt und es entstanden das Addukt 193 Tributylamin und Buten.



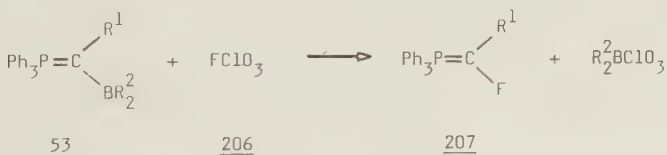
Die Versuche, 203 mit Tetrabutylamoniumfluorid in Gegenwart von Triphenylchlormethan umzusetzen, um so durch gleichzeitige Hydridabspaltung und Desilylierung zu einem Ylid 197 zu gelangen, den Hofmann Abbau also zu umgehen, blieben ohne positives Ergebnis. Die Versuche, 203 mit Kaliumtertiärbutylat zu desilylieren, scheiterten daran, daß das Alkoholat gegenüber 203 zu unreaktiv war.

2.5.5. Zusammenfassende Betrachtung

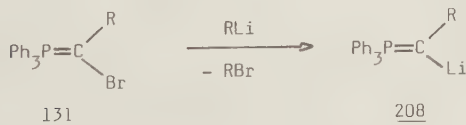
Die in den vorausgegangenen Kapiteln beschriebenen Beobachtungen bei der Reaktion der Betaine 193 mit Butyllithium und Triphenylchlormethan lassen ein sehr komplexes und unüberschaubares Reaktionsgeschehen erkennen. Die Untersuchung der Einzelreaktion von 193 mit Butyllithium bzw. Triphenylchlormethan ergab mehrere Reaktionsprodukte, die untereinander wieder weiterreagieren können. Die dadurch möglichen, neuen Verbindungen bedingen eher eine Aufweitung als eine Eingrenzung möglicher Strukturen des unbekannten Reaktionsprodukts 197. Insofern bleiben Voraussagen über die Struktur von 197 reine Spekulation, und es kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse eine sichere Aussage getroffen werden.

2.6. Ausblick

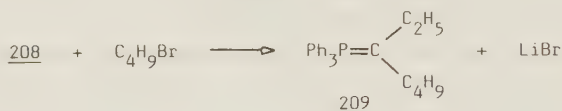
Der Verlust der Borylgruppe der 1-(Dialkylboryl)alkylidentriphenylphosphorane 53 bei der Addition polarer Reaktionspartner, die in einen elektrophilen und nucleophilen Teil dissoziieren können, stellte zunächst eine unerwünschte Eigenschaft dieser Ylide dar. Von Vorteil ist dies jedoch bei der Synthese isotoopenmarkierter Ylide durch Deborylierung mit Deuteromethanol oder zur Darstellung bromierter Phosphorane bzw. Dibromalkyltriphenylphosphoniumbromide durch Reaktion von 53 mit Brom. Daraus ergab sich die Möglichkeit einer einfachen und generellen Synthese solcher halogenierter Phosphorane bzw. Phosphoniumsalze. In diesem Zusammenhang ist die Anwendung fluorhaltiger Halogenierungsreagentien auf Phosphorane 53 interessant, die auf diesem Weg einen Zugang zu den schwer darstellbaren α -Fluoralkylidenphosphoranen 207 ermöglichen könnten. Als Fluorierungsmittel könnte sich Perchlorylfluorid 206 eignen, das von Schlosser und Mitarbeitern erfolgreich zur Fluorierung von β -Oxido-Yliden und zur Synthese fluorierter Olefine über diese Fluor- β -Oxido-Ylide eingesetzt wurde (72b).



Der neue Zugang zu den Dibromalkylphosphoniumsalzen 134 und die Dehalogenierung dieser Salze zu den α -Bromalkylidentriphenylphosphoranen 131 ermöglichen prinzipiell auch einen allgemeinen Zugang zu 1-Lithio-1-alkyl-methylenphosphoranen 208 durch einen nachfolgenden Metall-Halogen-Austausch analog zur Methode von Schlosser mit dem Brommethylen-triphenylphosphoran ¹⁴).

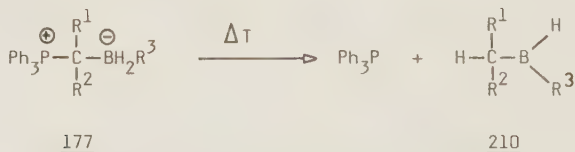


Vorversuche zeigten, daß dieser Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium bei -78°C in THF am Beispiel von 134a bzw. 131a ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) stattfindet. Allerdings reagiert 208 mit dem entstehenden Butylbromid (RBr , $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) zum Phosphoran 209 weiter.

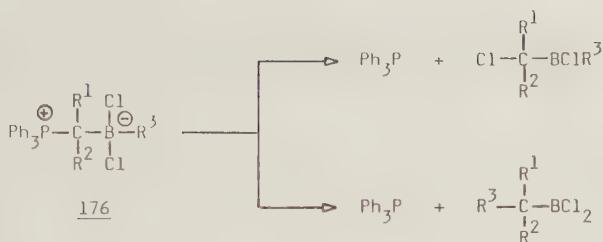


Hier führen eventuell Versuche mit tert.-Butyllithium an Stelle des Butyllithium zum Erfolg.

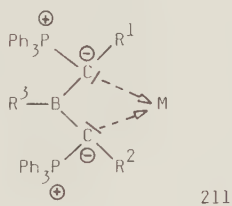
Die erstmal dargestellten Addukte 176 aus Dichloralkylboranen 175 und Phosphoranen 149 beinhalten ebenfalls weitere interessante Reaktionsmöglichkeiten. Wie an zwei Beispielen diskutiert, ergibt die Reduktion von 176 mit Lithiumaluminiumhydrid einen unkomplizierten Zugang zu den Betainen 177. Die Anwendung der bereits an einigen Verbindungen dieser Art untersuchten thermischen Umlagerung von 177 ¹²³⁾ dürfte über einen breiten Zugang zu 177 auch zu einem breiten Zugang zu gemischt substituierten Dialkylboranen 210 führen.



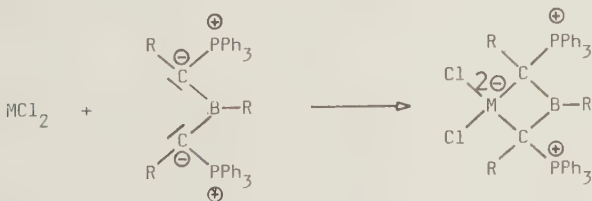
Einen interessanten Aspekt bietet auch die Untersuchung der Umlagerung der Addukte 176 selbst, die entweder durch Alkylwanderung zu Monoalkyldichlorboranen bzw. durch Halogenwanderung zu α -Chloralkyl-Alkyl-Monochlorboranen führen kann. Zu untersuchen wäre auch der Einfluß des Halogens in 176 im Falle einer Umlagerung.



Phosphorylide wurden in großer Variationsbreite als Liganden zur Koordination an Metallzentren eingesetzt ¹¹⁾. Die durch Umylidierung aus Phosphoranen 49 und Dichloralkylboranen dargestellten "Bis-Ylid-Borane" 183 stellen durch die zwei negativen Ladungen an den beiden Ylid-Substituenten potentielle, zweizähnige Chelatliganden dar 211. Als Einschränkung ist dabei zu beachten, daß bei Substitution von Liganden am Metall durch 183 nur Liganden frei werden dürfen, die ihrerseits nicht nucleophil am Bor angreifen können.



Erfolgreich könnte z.B. die Addition von 183 an Platin(II)- oder Palladium(II)-halogeniden verlaufen, die zu einer Aufweitung der Koordination ohne Substitution des Halogenids befähigt sind, und in denen der Ligand über zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen an das Zentralatom gebunden ist.



z.B. M = Pd, Pt

183

Auch aus den zweikernigen Komplexen wäre die Entstehung der 1:1 Verbindungen unter Verdrängung des Hilfsliganden denkbar.



Weitere zahlreiche Möglichkeiten zu Metallkomplexen mit den Yli-
den 183 als Liganden sind denkbar, so z.B. auch die Substitution
neutraler Liganden wie Olefine, Carbonyle, Äther, Amine oder
Phosphorane an verschiedenen Metallzentren, unter Umständen auch
durch Wärmezufuhr oder Belichten.

3. Experimenteller Teil

3.1. Vorbemerkungen

Da die Arbeit mit Alkylidentriphenylphosphoranen, Halogenboranen, Boran-Komplexen und lithiumorganischen Verbindungen den sorgfältigen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit erfordern, wurden alle Reaktionen mit diesen Verbindungen in einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor Reaktionsbeginn mehrere Stunden bei 120°C im Trockenschrank ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den allgemein üblichen Verfahren absolutiert, im Stickstoffstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Bemerkungen zu den Elementaranalysen:

Da viele der dargestellten Organoborverbindungen extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind, konnten in zahlreichen Fällen trotz wiederholter Versuche keine exakten Elementaranalysen erhalten werden. Die Werte der Elementaranalyse sind nur in den Fällen angegeben in welchen sie ganz oder zumindest annähernd mit dem theoretischen, berechneten Wert übereinstimmen. Bei den meisten Analysen fällt auf, daß der Wert für den Kohlenstoff stets zu niedrig anfällt, der Wert für den Wasserstoff jedoch innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten Wert übereinstimmt. Diese Tatsache tritt häufig bei der Verbrennungsanalyse von Organoborverbindungen auf und wird in der Literatur diskutiert ¹³²⁾. Bei der Verbrennung der Organoborverbindungen bilden sich häufig Bor-carbide, die dann nur noch bei extremen thermischen Bedingungen und mit speziellen apparativen Vorrichtungen vollständig verbrannt werden können. Durch diese Borcarbidgebildung liegt der Wert für den Kohlenstoff stets bei niedrigeren Werten.

Zur Aufnahme der Spektren bzw. für analytische Untersuchungen standen nachfolgend angeführte Geräte zur Verfügung:

IR-Spektren: Beckmann Acculab A 1, A 3 und A 8

¹H-NMR Spektren: Jeol A 60 der Fa. Jeol, Tokyo; TMS als innerer Standard
(♠ Skala)

^{31}P - und ^{13}C -NMR Spektren: Jeol PS 100 mit H_3PO_4 als externem und TMS als internem Standard (5 Skala)

^{11}B -NMR Spektren: Jeol PS 100 und Jeol JNM - GX 400 FT NMR Spektrometer mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externen Standard (5 Skala)

Massenspektren: Varian Mat, Modell CH-4 B (EFO-4B-Quelle) 70 eV, Direkt-einlaß und Varian MAT 311 A (EI/FD-Quelle)

GC/MS-Kombination: Finnigan 3200 E mit Datensystem 6000, 50 m FSCC CP^{tm} SIL 19CB, 1 mlHe/min., Direktkopplung, 70 eV EI-Spektren, 2s/scan

Gaschromatogramme: Perkin Elmer Sigma 1, 50 m FSCC SE 54, 0.25 mm Innendurchmesser, Temp.Progr. 4 min 60°C, 60 - 260°C, 3°/min Split 1:100; FID 260°C, N_2 22 cm/s

Elementaranalysen: Verbrennungsautomaten Heraeus C-H-N Mikromar und Heraeus C-H-N Rapid

3.2 Darstellung der Phosphoniumsalze

Zur Darstellung der Phosphoniumsalze wird Triphenylphosphan mit dem entsprechenden Alkylhalogenid in Benzol bzw. DMF gelöst und mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen des Solvens versetzt man zur vollständigen Ausfällung mit Ether und reinigt das Salz nach dem Absaugen durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether. Anschließend wird das Salz 24 h im Vakuum an der Ölpumpe getrocknet.

Methyltriphenylphosphoniumbromid erhält man durch Einleiten flüssigen Methylbromids in eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Lösung von Triphenylphosphan in Benzol. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur auftauen und saugt nach 12 Stunden den ausgefallenen Feststoff ab. Zur Entfernung überschüssigen Triphenylphosphans wird zwei Stunden mit Benzol ausgekocht und anschließend wie oben angegeben umkristallisiert. Isopropyltriphenylphosphoniumbromid wird durch Erhitzen von Triphenylphosphan und Isopropylbromid im Bombenrohr bei 120 - 150°C über eine Zeit von vier Tagen erhalten. Der verbleibende Feststoff wird mit Dichlormethan aus dem Bombenrohr herausgelöst und mit Ether ausgefällt.

Tabelle 24:

Ausbeute und Schmelzpunkte der dargestellten Phosphoniumsalze 54

54	R	Ausb. %	Schmp. °C	Lit.:	Schmp. °C
a	CH ₃	90	228	133	227-229
b	C ₂ H ₅	85	204	134	203-205
c	C ₃ H ₇	92	233-234	75	234-235
d	C ₄ H ₉	80	240	134	244-245
e	C ₆ H ₁₃	85	199-200	135	198-200
f	CH ₂ -C ₆ H ₅ ⁽¹⁾	79	325-327	136	325-328
g	CH(CH ₃) ₂	93	235	137	238-239

(1) hier wurde an Stelle des Bromids das Chlorid verwendet

3.3. Alkylidetriphenylphosphorane 49 nach der Natriumamid-Methode ¹³⁸⁾

In einem mit flüssiger Luft gekühlten 1 Liter Kolben mit Stickstoffansatz wurden ca. 0.5 l Ammoniak einkondensiert und mit 1.1 Äquivalenten feingeschnittenen Natriums versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Eisen(III)-Nitrat zu der tiefblauen Lösung wartet man, bis die Suspension nach Grau umgeschlagen hat. Anschließend wird das Phosphoniumsalz 54 portionsweise unter starkem Rühren zugefügt. Den Ammoniak läßt man über ein Quecksilber Überdruckventil langsam abdampfen. Der Rückstand wird dann mit ca. 0.5 l trockenem Solvens (Benzol oder THF) aufgenommen und 2-3 h unter Rückfluß ausgekocht. Das ungelöste Salz wird über eine Fritte abgesaugt und von dem orange bis rot gefärbten Filtrat das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird anschließend mit einem Spatel unter Stickstoffschutz gelockert und anschließend mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so gewonnen Ylide werden in einem Schlenkrohr unter Stickstoff aufbewahrt und sind so längere Zeit unbeschadet haltbar.

Tabelle 25: Alkylidetriphenylphosphorane 49 aus den Salzen 54

49	R ¹	R ²	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.:	$\delta^{31}\text{P}$
a	H	H	19.9	141	20.3
b	H	CH ₃	15.0	"	14.6
c	H	C ₂ H ₅	11.6	"	12.2
d	H	C ₃ H ₇	12.0	"	12.6
e	H	C ₅ H ₁₁	11.9	"	12.2
f	H	C ₆ H ₅	6.9	47a	7.0
g	CH ₃	CH ₃	9.8	47a	9.8

3.4. Synthese des BCl₃ Dimethylsulfid Komplex ³⁷⁾

In einen 500 ml Kolben mit einem Stickstoffansatz, Quecksilberventil und Gummiseptum werden 37 ml (31g, 500 mMol) Dimethylsulfid gegeben und in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Über das Septum werden 240 ml (240 mMol) einer 1 M-Lösung von BCl₃ in Hexan in Portionen zu 30 ml mit einer Spritze

zugegeben, wobei der Komplex sofort als weißer Feststoff ausfällt. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und weitere 2 h gerührt. Das Überstehende Hexan und Dimethylsulfid wird unter Anlegen von Wasserstrahlvakuum entfernt und der zurückbleibende weiße Feststoff mehrere Stunden an der Ölpumpe getrocknet. Das Addukt kann ohne weitere Reinigung zur Synthese von Halogenboranen verwendet werden.

Ausbeute: 40.8g (95%) Schmelzpunkt: 86-88°C (Lit ¹³⁶) 90°C)

¹H-NMR (CDCl₃): + 2.53 ppm

¹¹B-NMR (CDCl₃): + 7.5 ppm

3.5. Synthese des Monochlorboran Dimethylsulfid Komplex ³⁷⁾

18.6 g (103.8 mMol, 5% Überschuß) BCl₃·SMe₂ Komplex werden in einem 250 ml Kolben in 30 ml Dimethylsulfid gelöst. Dazu werden 19.7 ml (197 mMol) Boran Dimethylsulfid Komplex gegeben und die Mischung anschließend 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Dimethylsulfid wird anschließend abgezogen und die so erhaltene Flüssigkeit wird weiter zur Synthese der Dialkylchlorborane eingesetzt.

¹H-NMR (CDCl₃): + 2.34 ppm

¹¹B-NMR (CDCl₃): + 6.7 ppm

3.6. Synthese der Dialkylhalogenborane 50

3.6.1. Dicyclopentylchlorboran 50a ¹³⁹⁾

Der nach 5.5. dargestellte Monochlorboran-Dimethylsulfid Komplex wird in einem 0.5 l Kolben, der mit einem Gummiseptum und einem Quecksilberüberdruckventil versehen ist, in 150 ml Ether gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Über das Septum werden unter ständigem Rühren langsam 40.3 g (591.6 mMol, 52.1 ml) Cyclopenten zugegeben. Sobald die Lösung bei der Zugabe des Olefins zu sieden beginnt, unterbricht man die Olefinzufuhr

und wartet, bis das zugegebene Olefin abreagiert hat. Erst dann fährt man mit der Zugabe fort. Nachdem alles Cyclopenten zugegeben ist, taut man die Lösung auf Raumtemperatur auf und rührt weitere zwei Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 32 g (58.8%)

Sdp.: 68-70°C (1.0 Torr) (Lit. ¹³⁹) 69-70°C (1.2 Torr))

¹¹B-NMR(CDCl₃): + 69.3 ppm

3.6.2. Dipentylchlorboran 50b

Vorschrift wie in 3.6, aus 17.35 g BCl₃·SMe₂ (91.21 mMol) und 18.2 ml BH₃·SMe₂ (182 mMol) in 30 ml SMe₂ und 38.3 g (546 mMol) Penten-1.

Ausbeute: 33.6 g (65.5%) Sdp.: 79-81°C (10 Torr)

¹¹B-NMR(CDCl₃): + 61.2 ppm

3.6.3. Dicyclohexylboran 50c

Nach Vorschrift 3.6. aus 1.9 g (10.6 mMol) BCl₃·SMe₂, 2 ml (20mMol) BH₃·SMe₂ in 10 ml SMe₂ und 4.9 g (60mMol) Cyclohexen.

Ausbeute: 3.9 g (61%)

Sdp.: 50°C (0.1 Torr) Lit.: ¹⁴⁰) 82-86°C (12 Torr)

3.7. Synthese der 1-(Dialkylboryl)alkylidentriphenylphosphorane 53

3.7.1. Allgemeine Vorschrift

In einem Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, wird eine entsprechende Menge des in 3.3. dargestellten Ylids 49 unter Stickstoff eingewogen und in der angegebenen Menge Benzol gelöst. In den Tropftrichter werden 0.5 Äquivalente Dialkylchlorboran 50 im gleichen Solvens gegeben und langsam in die siedende Lösung des Ylids getropft. Nach 1-3 Tagen in siedendem Benzol wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Phosphoniumsalz mit einer Fritte unter Stickstoffschutz abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 1/4 des ursprünglichen Volumens eingeeengt und anschließend vorsichtig mit Hexan bis zum Einsetzen einer leichten Trübung überschichtet. Über Nacht kristallisiert das Ylid aus und wird nach kurzem Durchrühren abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet. Im Falle der Phosphorane 53c und 53h erhält man das Ylid direkt nach Abzug des Benzols als Öl.

3.7.2. 1-(Dicyclopentylboryl)-methylen-triphenylphosphoran 53a

Aus 26.3 g Methylen-triphenylphosphoran 49a (95.3 mMol) in 60 ml Benzol und 8.8 g Dicyclopentylchlorboran 50a in 60 ml Benzol. 2d unter Rückfluß.

Ausbeute: 19.4 g (96%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.6-2.1 (18H, br., aliph. H) 2.53 (d, 1H, $J_{\text{PH}}=12\text{Hz}$, $=\text{CH}$) 7.2-8.2 (15 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 26.69, 26.93, 29.88, 33.12 (8C, Ring CH_2) 35.55, 35.73 (2C, BCH-Ring , br.) 38.80 (1c, d, P=C, $J_{\text{PC}}=60\text{Hz}$, -60°C) 127.73, 128.16, 129.10, 130.74, 132.19 132.56 (6 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 21.91 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 51.1 ppm

MS(70eV): m/e 424 (M^+ , 5.3%) (Intensität im Molekülionenbereich
423/424/425: 23.2, 100, 32.9 %, 1:4.3:1.4)

3.7.3. 1-(Dicyclopentylboryl)-ethyliden-triphenylphosphoran 53b

Aus 15.3 g Ethylidentriphenylphosphoran 49b (52.9 mMol) in 50 ml Benzol und 4.8 g Dicyclopentylchlorboran 50a (26.5 mMol) in 40 ml Benzol. 2d unter Rückfluß.

Ausbeute: 8.2 g (70.8%) gelblich weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.8- 2.6 (21H, br., aliph.H; aufgesetzt bei δ = 2.0, d, CH_3 , $J_{\text{PH}} = 10$ Hz) 7.0-8.0 (15 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 16.1 (d, 1c, CH_3 , $J_{\text{PC}}=12\text{Hz}$) 28.2 28.4 30.6, 32.3 (s, 8C, Ring CH_2) 127.0-134.3 (6 arom.C) 46.0 (d, 1C, $\text{P}=\text{C}$, $J_{\text{PC}}=63\text{Hz}$, -60°C in CDCl_3) ppm

$^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 26.3 ppm

$^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 56.31 ppm

MS(70eV) : m/e 438 (20%, M^+); (Intensitäten im Molekülionbereich
437/438/439: 22,100,29%;1:4.2:1.1)

EA $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BP}$ (438.08): Ber. C: 82.24 H: 8.21
Gef. C: 79.93 H: 8.10

3.7.4. 1-(Dipentylboryl)-ethyliden-triphenylphosphboran 53c

Aus 22.8 g Ethylidentriphenylphosphoran 49b (78.5 mMol) in 50 ml Benzol und 7.4 g (39.2 mMol) Dipentylchlorboran 50b in 50 ml Benzol; 1.5 d.

Ausbeute: 16.6 g (95.6%) elfenbeinfarbener, wachsartiger Feststoff

53c fällt zunächst nach dem Abziehen des Solvens als gelbliches Öl an, das nach längerem Stehen im Schlenkrohr unter N_2 zu einem wachsartigen Feststoff erstarrt.

$^1H(C_6D_6)$: δ = 0.5-2.2 (25H, br., aliph. H; aufges. 1.86, d, CH_3 , $J_{PH}=10Hz$)
7.0-8.1 (15 arom. H) ppm

$^{13}C-NMR(CDCl_3)$: δ = 17.15 (d, 1C, $P=C$ CH_3 , $J_{PC}=12Hz$); 13.9, 14.1 (s, je 1C, $-CH_2-\underline{CH}_3$) 22.3, 22.6, 25.9, 26.5, 35.79, 36.19 (6C, CH_2) 35.15 (Br., B- $\underline{CH}_2$) 46.2 (d, br., $P=\underline{C}$, $J_{PC}=64$ Hz, $-60^\circ C$ in $CDCl_3$) 126.8-133.8 (6 arom. C) ppm

$^{31}P(CDCl_3)$: δ = + 24.2 ppm

$^{11}B(C_6D_6)$: δ = + 54.1 ppm

MS(70eV): m/e 442 (1.2%, M^+); (Intensitäten im Molekülionbereich
441/442/443: 23,100,25%, 1:4.3:1.15)

3.7.5. 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidientriphenylphosphoran 53d

Aus 69.1 g (227.3 mMol) Propylidientriphenylphosphoran 49c in 300 ml Benzol und 21 g (114 mMol) Dicyclopentylboran 50a in 100 ml Benzol. 2d unter Rückfluß.

Ausbeute: 39.7 g (77.3%) gelblicher Feststoff

$^1H-NMR(CDCl_3)$: δ = 0.8-2.4 (br., 23H, aliph. H; aufgesetzt 0.96, t, CH_3)
2.4-2.9 (eine Hälfte des dq von $\underline{CH}_2-CH_3$) 7.0-8.1 (mc, 15 arom. H) ppm

$^{13}C-NMR(CDCl_3)$: δ = 21.93 (s, CH_3 , 1C) 22.68 (d, 1C, $\underline{CH}_2-CH_3$, $J_{PC}=14Hz$)
27.11, 27.39, 29.54, 32.03 (8c, Ring CH_2) 37.79 (br., 2C, B- $\underline{CH}$ Ring) 56.8 (d, br., $J_{PC}=64$ Hz) 127.43, 127.86, 128.89, 130.62, 132.07, 133.47, 133.84 (6 arom. C) ppm

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 27.02$ ppm

^{11}B -NMR(C_6D_6): $\delta = + 55.25$ ppm

MS(70eV): $m/e = 452$ (49%, M^+); (Intensitäten im Molekületionbereich
451/452/453: 24,100,30%, 1:4.3:1.6)

EA $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{BP}$ (452.09) Ber.: C: 82.35 H: 8.40
Gef.: C: 80.70 H: 8.12

5.7.6. 1-(Dicyclopentylboryl)-butyliden-triphenylphosphoran 53e

Aus 36.9 g (115.9 mMol) Butylidentriphenylphosphoran 49d in 100 ml Benzol und 10.7 g (58 mMol) Dicyclopentylchlorboran 50a in 60 ml Benzol. 3 d.

Ausbeute: 18.3 g (67.8%) gelbl. Feststoff

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 0.4$ -2.33 (br., 25 aliph. H) 7.3-8.3 (15 arom. H)

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 13.77$ (1C, CH_3) 27.39, 29.75, 32.24 (4c, aliph. Ring CH_2)
30.82 (1C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) 32.70 (1C, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) 37.64 (2C, B-CH-Ring)
(37.37, 37.64, d, $^3\text{J}_{\text{PC}}=6.8\text{Hz}$, -55°C) 55.99 (d, 1C, P=C ,
 $^1\text{J}_{\text{PC}}=61\text{ Hz}$, -55°C) 127.46, 127.89, 129.43, 130.56, 132.62,
133.62, 133.96 (6 arom. C)

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 27.14$ ppm

^{11}B -NMR(CDCl_3): $\delta = + 56.21$ ppm

MS(70eV): m/e 466 (10%, M^+); (Intensitäten im Molekületionbereich 465/466/
467: 25.3, 100, 33.7% 1:3.9:1.3)

5.7.7. 1-(Dicyclopentylboryl)-hexylidentriphenylphosphoran 53f

Aus 12.6 g (38 mMol) Hexylidentriphenylphosphoran 49e in 50 ml Benzol und 3.5 g (19 mMol) Dicyclopentylchlorboran 50a in 20 ml Benzol. 3d.

Ausbeute: 7.0 g (74.6%) blaßgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.5–2.8 (br., 29 aliph. H) 7.33–8.36 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 24.04 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 52.06 ppm

MS(70eV): m/e 494 (2.1%, M^+); (Intensitäten im Molekülionbereich 493/
494/495: 31.2, 100, 37.5%; 1:3.2:1.2)

EA $\text{C}_{34}\text{H}_{44}$ BP (494.47)	Ber.:	C: 82.58	H: 8.97
	Gef.:	C: 80.80	H: 8.91

3.7.8. 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g

Aus 20.4 g (58 mMol) Benzylidentriphenylphosphoran 49f in 70 ml Benzol und
5.4 g (29 mMol) Dicyclopentylchlorboran 50a in 30 ml Benzol. 3d.

Ausbeute: 10.2 g (70.4%) elfenbeinfarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.9–2.1 (18H, aliph. H) 6.73–7.90 (20H, br., arom.H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 26.93, 27.42, 29.72, 31.48 (8C, Ring CH_2) 37.06, 37.5
(br., 2C, B- CH -Ring) 127.49–135.66 (12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 20.65 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 51.6 ppm

MS(70eV): m/e 500 (80%, M^+); (Intensitäten im Molekülionbereich 499/
500/501: 23.8, 100, 35.7%; 1:4.2:1.5)

EA $\text{C}_{35}\text{H}_{38}$ BP (500.39)	Ber.:	C: 84.01	H: 7.59
	Gef.:	C: 84.05	H: 7.59

3.7.9. 1-(Dipentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53h

Aus 4.1 g (11.6 mMol) Benzylidentriphenylphosphoran 49f in 40 ml Benzol und 1.15 g (6.0 mMol) Dipentylchlorboran 50b in 10 ml Benzol. 2d.

Ausbeute: 2.3 g (76%) hellgelber wachsartiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.6-1.9 (22H, aliph. H) 6.8-8.0 (20 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 14.0 (s, 2C, CH_3) 22.5, 26.35, 35.6 (12 aliph. C)
126.46-146.15 (12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 19.27 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_7\text{D}_8, + 80^\circ\text{C})$: δ = + 52.35 ppm

MS(70eV): m/e = 504 (68%, M^+) (Intensitäten im Molekülionbereich 503, 504, 505: 22.5, 100, 35%; 1:4.5:1.8)

3.7.10. 1-(Dicyclohexylboryl)-benzyliden-triphenylphosphoran 53i

Aus 3.4 g (9.6mMol) Benzylidentriphenylphosphoran 49f in 40 ml Benzol und 1.0 g (4.8 mMol) Dicyclohexylchlorboran 50c in 10 ml Benzol. 2d.

Ausbeute: 1.8 g (71%) blaßgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 0.35-2.3 (br., 22H, aliph. H) 6.8-8.0 (20 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 27.35-29.3 (br., aliph.C, Ring CH_2) 53.2, 38.1 (br., 1C, B-CH Ring) 123.0-145.9 (12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 20.7 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 58 ppm extrem breites Signal

MS(70eV): m/e = 529 (27%, M^+); (Intensitäten im Molekülionenbereich 528/529/530: 20.8, 100, 31.5%; 1:4.8:1.5)

EA $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{BP}$ (528.15)	Ber.: C:84.13	H: 7.95
	Gef.: C: 80.93	H: 7.67

3.8. Umkehrung der Bildungsreaktion durch Umsetzung der Phosphorane 53 mit Chlorwasserstoff

3.8.1. Allgemeines Vorgehen

Durch eine Lösung von 53 in Ether leitet man bei 0°C einen schwachen Strom von Chlorwasserstoff. Nach 10 min. bricht man die Gaszufuhr ab und taut die Lösung auf Raumtemperatur auf. Man läßt über Nacht Rühren und saugt das ausgefallene Phosphoniumsalz anschließend ab.

3.8.2. Ethyltriphenylphosphoniumchlorid 54b

aus 1.7 g (3.9 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53b (3.9 mMol) in 20 ml Ether.

Ausbeute: 0.95 g (75%)

Schmp.: 203°C Lit.¹³⁴⁾: 203-205°C

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 26.0$ ppm

aus 2.9 g (6.5 mMol) 1-(Dipentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53c in 20 ml Ether.

Ausbeute: 1.65 g (78.5%)

Schmp.: 202°C

3.8.3. Propyltriphenylphosphoniumchlorid 54c

aus 3.4 g (7.5 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d in 40 ml Ether.

Ausbeute: 1.2 g (100%)

Schmp.: 325°C Lit.⁷⁵⁾: 234-235°C

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 23.8$ ppm

3.8.4. Benzyltriphenylphosphoniumchlorid 54f

aus 1.6 g (3.2 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g in 20 ml Ether.

Ausbeute: 1.2 g (100%)

Schmp.: 325°C Lit.¹³⁶⁾: 325-328°C

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 23.2$ ppm

3.8.5. Nachweis von Dicyclopentylchlorboran 50a ⁶¹⁾

Dem in 3.8.4. nach Abtrennen des Phosphoniumsalz erhaltenen Filtrat werden 0.3 ml Methanol zugefügt und die Lösung anschließend 0.5h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Bei 0°C werden 6.4 mMol LiOCEt₃ als Base zugefügt (hergestellt aus äquivalenten Mengen Butyllithium und Triethylcarbinol durch vorsichtiges Zutropfen des Lithiumorganyls zum Alkohol) und 7.0 mMol (0.8 g) Dichlormethylether. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, wobei LiCl als unlöslicher Feststoff ausfällt. Zur Suspension werden anschließend 5 ml einer 2 M Natronlauge und 3 ml H₂O₂ (30%ig) nacheinander so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 50°C steigt. Die Reaktionsmischung wird 1 h auf 50-60°C erhitzt, um die Oxidation zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Ether solange, bis sich zwei Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2x mit 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden 2x mit 5 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers werden das Triethylcarbinol und die leicht flüchtigen Bestandteile am rotierenden Kugelrohr von dem Reaktionsprodukt abgetrennt. Anschließend wird die Mischung aus Dicyclopentylketon und Cyclopentyliden-Cyclopentylmethan abdestilliert und GC/MS analytisch untersucht.

Ausbeute: 250 mg (50%) Sdp.: 95°C (12 Torr)

Dicyclopentylketon 72 ¹⁴²⁾

IR: 1700 cm⁻¹ (C=O)

MS(70eV): m/e = 166 (10%, M⁺) 97 (80%, 166 - Cyclopentyl, 69)
69 (100%, Cyclopentyl)

GC: R_t = 10.4 min

Cyclopentyliden-Cyclopentyl-methan 73 ¹⁴³⁾

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.4-2.2 (mc, aliph. H) 2.3 (mc, 4H, CH₂-C=C)
5.1-5.3 (dt, 1H, C=CH, ²J=8Hz, ³J=2Hz)

MS(70eV): m/e = 150 (20%, M⁺)

GC: R_t = 7.27 min, 7.36 min; Verhältnis der beiden Isomeren 4:1, wobei nicht zu klären ist, welches Isomere welcher Signalfläche zuzuordnen ist.

3.9. Reaktion von 53d mit H₂O

2.0 g 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d werden in 20 ml THF gelöst und zur Lösung 0.1 ml H₂O (5.5 mMol) gegeben. Nach 24h Rühren bei RT hat sich die anfangs orange-rote Lösung hellgelb gefärbt. Anschließend wird noch 24h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbe, ölige Rückstand mit 10 ml Ether aufgenommen und langsam mit 30 ml Petrolether versetzt. Aus der Lösung kristallisiert als weißer Feststoff Propyldiphenylphosphanoxid aus.

Ausbeute: 0.73 g (68%) Propyldiphenylphosphanoxid

Schmp.: 100°C Lit. ¹⁴⁴⁾: 100-101°C

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.0 (t, CH₃, 3H) 1.6 (mc, 2H, CH₂-CH₃) 2.2 (mc, 2H, CH₂-CH₂-) 7.33-8.1 (10 arom. H) ppm

IR: 3040, 2960, 2910 (CH), 1430 (PPh₂), 1160 (PO), 1110 (PPh₂), 700, 680 cm⁻¹

Ms(70eV): m/e = 244 (39%, M⁺) 216 (100%, M⁺-29(Ethyl)) 201 (100%, Ph₂PO)

3.10. Triphenylethylphosphoniumtetrafluoroborat 80

Zu 3.5 g 53c (1-(Dipentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran) gelöst in 30 ml Ether werden 3 ml einer 15%igen Tetrafluorborwasserstoffsäure gegeben. Nach 12h Rühren wird der ausgefallene weiße Feststoff abgesaugt.

Ausbeute: 2.2 g (75.8%) Triphenylethylphosphoniumtetrafluoroborat 80

Schmp.: Zers. ab 100°C

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.36 (dt, 3H, CH₃, ³J_{PH}=20Hz, J_{HH}=6Hz) 3.4 (mc, 2H, CH₂) 7.5-8.1 (15 arom. H) ppm

IR: breite Bande bei 1050 cm⁻¹ (BF₄⁻) 1425 (PPh₃)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ = 25.44 ppm

¹¹B-NMR(CDCl₃): δ = - 1.12 ppm

EA C₂₀H₂₀BPF₄ (378.14)

Ber.: C: 63.25

H: 5.33

Gef.: C: 63.19

H: 5.68

3.11. (Dialkylboryl)-alkyl-triphenylphosphonium Trifluormethansulfonate 81

3.11.1. Allgemeine Vorschrift

Die angegebene Menge Dialkylborylalkylidentriphenylphosphoran 53 wird in ca. 50 ml Ether gelöst bzw. suspendiert und auf - 78°C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird ein leichter Überschuß an Trifluormethansulfonsäure, gelöst in 20 ml Ether, langsam zugetropft. Nach der Zugabe läßt man die Mischung auf Raumtemperatur kommen, saugt den ausgefallenen Niederschlag unter Stickstoffschutz mit einer Fritte ab, wäscht zweimal mit 5 ml Ether nach und trocknet im Ölpumpenvakuum.

3.11.2. (Dicyclopentylboryl)methyl-triphenylphosphonium Trifluormethansulfonat 81a

Aus 3.45 g 1-(Dicyclopentylboryl)-methylidentriphenylphosphoran 53a (8.1 mMol) in 40 ml Ether und 1.35 g (9 mMol) Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 20 ml Ether.

Ausbeute: 4.4 g (96%) weißer Feststoff

Schmp.: Zersetzung ab 70°C im Röhrchen unter N_2

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.4 (br., 18H, aliph. H) 3.4 (d, 2H, $\text{P-CH}_2\text{-B}$)
7.4-8.0 (mc, 15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 25.06 ppm

IR(KBr): 1440 (PPh_3) 1250, 1280 (SO_3) 1170 (BC) 1120 (PC) 1030 (SO_3)
750, 690 (PC aliph.) cm^{-1}

3.11.3. (Dicyclopentylboryl)ethyl-triphenylphosphonium Trifluormethansulfonat 81b

Aus 2.7 g (6.2 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53b in 40 ml Ether und 1.2 g (8mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 20 ml Ether.

Ausbeute: 2.8 g (76%) weißer Feststoff

Schmp.: Zersetzung im Röhrchen unter N_2 ab 100°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.9-2.1 (br., 21H, aliph. H; aufgesetzt bei 1.23, 1.73, dd, CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PH}}=28$ Hz) 3.0-3.8 (mc, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_3$) 7.1-8.2 (mc, 15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 33.43 ppm

IR(KBr): 2290 (CH), 1445 (PPh_3), 1280, 1260 (SO_3), 1110 (PC), 1030 (SO_3) cm^{-1}

3.11.4. (Dipentylboryl)ethyl-triphenylphosphonium Trifluormethansulfonat 81c

Aus 3.4 g (7.7 mMol) 1-(Dipentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53c in 50 ml Ether und 1.2 g (8 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 20 ml Ether.

Ausbeute: 3.6 g (79%) zähe, viskose Masse nach Abziehen des Lösungsmittels

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.8-1.7 (br., 24 aliph. H; bei 1.7 eine Hälfte eines dd, CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PH}}=28\text{Hz}$) 3.3-3.9 (mc, 1H, $\text{P}-\text{CH}-$) 7.3-8.2 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 33.07 ppm

3.11.5. (Dicyclopentylboryl)propyl-triphenylphosphonium Trifluormethansulfonat 81d

Aus 1.2 g (2.6 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d in 30 ml Ether und 0.45 g (3 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 10 ml Ether.

Ausbeute: 1.5 g (95.8%) weißer Feststoff

Schmp.: Zers. ab 126°C im Röhrchen unter N_2

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.8-1.8 (br., 21 aliph. H; aufgesetzt: 1.3, t, CH_3) 2.3 (1. Hälfte eines Doppelmultipletts, mc, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 3.1-3.8 (mc, 1H, $\text{P}-\text{CH}-$) 7.2-8.0 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 33.7 ppm

IR(KBr): 2290(CH) 1440 (PPh_3) 1280, 1260 (SO_3) 1160(BC) 1115 (PPh_3) 1030 (SO_3) 720, 690 (PC aliph.) cm^{-1}

EA	$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{BPSO}_3\text{F}_3$	(602.47)	Ber.: C: 63.79	H: 6.52
			Gef.: C: 62.84	H: 6.47

3.11.6. Triphenylbenzylphosphonium-Tetraphenylborat 82a

Aus 2.4 g (4.8 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidetriphenylphosphoran 53g in 30 ml Ether und 0.75 g (5 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 30 ml Ether.

Ausbeute: 1.8 g (74.7%) Triphenylbenzylphosphonium Trifluormethansulfonat 82

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 4.73 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{PH}}=14$ Hz) 7.0-8.1 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 23.14 ppm

IR(KBr): 1140 (PPh_3) 1280, 1260, 1020 (SO_3) 1120 (PPh_3) cm^{-1}

Überführung in das Tetraphenylborat 82a:

Hierzu wird 1 mMol 82 in 3 ml Methanol gelöst und zu einer filtrierten Lösung von 3 mMol Natriumtetraphenylborat ("Kalignost") in 5 ml Methanol gegeben. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und dreimal mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Schmp. des Tetraphenylborats 82a: 225-228°C Lit. ¹⁴⁷⁾: 228-232°C

5.12. Reaktionen der Dicyclopentylborylalkylidetriphenylphosphorane 53 mit Methanol

Zu einer Lösung von 53 in THF wird die entsprechende Menge CH_3OH oder CH_3OD zugefügt und die Lösung anschließend bei Raumtemperatur 15h gerührt. Man kühlt danach auf ca. - 20°C ab und fügt die berechnete Menge Aldehyd in einer Portion zu. Die Lösung läßt man dann langsam auf RT kommen und über Nacht Rühren. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nimmt man den Rückstand in 30 ml Hexan auf, filtriert vom ausgefallenen Triphenylphosphanoxid ab, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand auf einer 5 cm langen Kieselgel Säule (Kieselgel 60) mit Hexan als Laufmittel. Das Lösungsmittel wird wieder am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand am rotierenden Kugelrohr destilliert.

1-p-Methoxyphenyl-propen 87a (Anethol)

Aus 3.2 g 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidetriphenylphosphoran 53b (7.3 mMol), 300 μl CH_3OH und 1.0 g p-Methoxybenzaldehyd in 40 ml THF;

Ausbeute: 0.85g (78.7%)

Sdp.: 112°C (13 Torr) Lit.¹⁴⁵⁾: 113.5°C (14 Torr)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.80 (d, 3H, CH₃) 1.96 (d, 3H, CH₃) Z,E 3.8 (s, 3H, OCH₃)
5.7-6.5 (mc, 2H, olef. H) 6.7-7.3 (4 arom. H) ppm

MS(70eV): m/e = 148 (100%, M⁺)

1-p-Methoxyphenyl-buten-1 87b

Aus 2.6 g 53d (5.8 mMol), 230 μ l CH₃OH und 0.8 g p-Methoxybenzaldehyd in 40 ml THF;

Ausbeute: 0.84 g (89%) Sdp.: 87-88°C (13 Torr)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.03(t, 3H, CH₃) 2.31 (mc, CH₂, CH₂CH₃) 3.8 (s, 3H, OCH₃)
5.4-6.5 (mc, 2H, olef. H) 6.83-7.4 (4H, A,A',X,X'-System,
arom. H) ppm

MS(70eV): m/e = 162 (60%, M⁺) 147 (100%, 162-15 (CH₃))

1-p-Methoxyphenyl- [2-D₁]- buten-1 92a

Aus 1.9 g (4.2 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d
171 μ l CH₃OD und 0.6 g p-Methoxybenzaldehyd in 40 ml THF;

Ausbeute: 0.6 g (87%) Sdp.: 30°C (1 Torr); (87-88°C, 13 Torr un-
deuterierte Verbindung)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.1 (t, 3H, CH₃) 2.3 (q, 2H, CH₂CH₃) 3.8 (s, 3H, OCH₃)
6.33 (s, 1H, =CH) 7.1 (4 arom. H) ppm

IR(100% Film): 2980 (CH) 2070 (CD) 1600, 1510 (C=C Aromat) 1040, 1250 (OCH₃)
835 (1,2 disubs. Aromat) cm⁻¹

MS(70eV): m/e = 162 (30%, M⁺-1) 163 (100%, M⁺) 164 (10%, M⁺+1) für den
Molekülionencluster

Deuterierungsgrad: 70%

GC: R_t(Z): 27.08 R_t(E): 29.30 min Z:E = 57:3

3-[D₁]-Undecen-3 92b

Aus 3.6 g (8mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d, 330 l CH₃OD und 1.03 g (1.25 ml) Octanal in 40 ml THF.

Ausbeute: 1.05 g (84%) Sdp.: 66-68°C (15 Torr)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.8-2.4 (m, 20 aliph. H) 5.36 (mc, 1H, =CH) ppm

IR(100% Film): 2960, 2920, 2860 (CH) 2230 (CD) 1460, 1380 cm⁻¹

MS(70eV): m/e = 154 (41%, M⁺-1) 155 (100%, M⁺) 156 (36.2%, M⁺+1) für den Molekülionenccluster

Deuterierungsgrad (massenspektroskopisch bestimmt): 71%

GC: R_t(Z): 15.69 R_t(E): 14.28 min Z:E ≈ 95.8 : 0.2

1-p-Methoxyphenyl-2-Phenyl-[2-D₁]-ethylen 92c (2-Methoxystilben)

Aus 2.45 g 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g (4.9 mMol), 199 l CH₃OD und 0.67 g p-Methoxybenzaldehyd in 45 ml THF.

Ausbeute: 0.8 g (77.6%) farblose Kristalle nach Abziehen des Solvens nach SC

Schmp.: 68°C Lit. ¹⁴⁶⁾: 70°C (undeuterierte Verbindung)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.8 (s, 3H, OCH₃) 6.83-8.1 (9 arom. H und 1 olef. H) ppm

MS(70eV): m/e = 210 (29%, M⁺-1) 211 (100%, M⁺) 212 (14.5%, M⁺+1)

Deuterierungsgrad (massenspektrometrisch bestimmt): 76.7%

IR(KBr): 3200 (arom. CH) 2810 (OCH₃) 2220 (CD) 1600 (C-C Aromat) 1500, 1020, 1240 (OCH₃) 830 (p-disubs. Aromat) 720, 680 (monosubs. Aromat) cm⁻¹

3.13. Umsetzung der Phosphorane 53 mit Säurechloriden

3.13.1. 1-Methyl-2-Phenyl-2-Benzoyloxi-vinyltriphenylphosphonium- chlorid 95a

2.0 g (4.5 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53b werden in 40 ml THF gelöst und mit 1.26 g (9 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Man läßt 12h bei Raumtemperatur rühren und saugt den ausgefallenen Feststoff ab. Man wäscht den Niederschlag 2x mit je 5 ml Ether nach und trocknet das Salz bei 60°C am Ölpumpenvakuum. Zur Reinigung und zur Schmelzpunktsbestimmung wird 95a in das Hexafluorophosphat überführt.

Ausbeute (Chlorid): 2.0 g (83.3%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.17 (d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{PH}}=16\text{Hz}$) 7.1-8.2 (mc, 25 arom. H) ppm

IR(KBr): 1745 (C=O) 1617 (C=C) 1436 (PC) 1230 (C-O) cm^{-1}

MS(70eV): m/e = 394 (90%, M^+-PhCOCl) 317 (16%, $394-\text{Ph}$) 262 (100%, PPh_3)
105 (17%, PhCO^+)

Überführung in das Hexafluorophosphat:

1 mMol Phosphoniumsalz wird in 1-2 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 0.5 g (3 mMol) Ammoniumfluorophosphat in 1 ml Methanol dazugegeben. Es erfolgt eine spontane Kristallisation des Hexafluorophosphats. Man saugt den Kristallbrei ab, wäscht dreimal mit kaltem Methanol und trocknet an der Ölpumpe bei 100°C.

Schmelzpunkt des Hexafluorophosphats: 214-217°C; Lit. ⁸¹⁾: 214-219°C

3.13.2. 1-Phenyl-2-Methyl-2-Acetyloxi-vinyltriphenylphosphonium- chlorid 95b

Aus 0.8 g (1.6 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g und 0.25 g Acetylchlorid (3.2 mMol) in 30 ml Ether. Vorschrift wie in 3.13.1.

Ausbeute: 0.55 g (72.4%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.4 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$) 2.3 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) 7.1 (mc, 5H, arom. H) 7.3-8.1 (mc, 15 arom. H, PPh_3) ppm

$\text{IR}(\text{KBr})$: 1770 ($\text{C}=\text{O}$) 1615 ($\text{C}=\text{C}$) 1430, 1110 (PPh_3) 1160 ($\text{C}-\text{O}$) 830 (Phenyl) cm^{-1}

$\text{MS}(70\text{eV})$: m/e = 394 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$) 379 (100%, $394 - 15(\text{CH}_3)$)

Zur Analyse wurde das Salz in das Hexafluorophosphat überführt:

Schmp.: 181-184°C

EA	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{O}_2\text{F}_6$	(582.44)	Ber.: C: 59.80	H: 4.51
			Gef.: C: 59.49	H: 4.57

3.13.3. 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Benzoyloxi-vinyltriphenylphosphonium-chlorid 95c

Aus 1.2 g (2.4 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g und 0.67 g (4.8 mMol) Benzoylchlorid in 30 ml THF. Vorschrift wie in 3.13.1.

Ausbeute: 1.15 g (85.4%) Schmp.: 138-140°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 6.8-8.0 ppm (arom. H)

$\text{IR}(\text{KBr})$: 3060 (CH arom.) 1750 ($\text{C}=\text{O}$) 1240 ($\text{C}-\text{O}$) 1110 (PPh_3) cm^{-1}

$\text{MS}(70\text{eV})$: m/e = 456 (91%, $\text{M}^+ - \text{PhCO}(105)$) 379 (10%, $456 - \text{Ph}$) 105 (100%, PhCO) 140 (53%, PhCOCl)

Überführung in das Hexafluorophosphat wie in 3.13.1.

Schmp.: 225-230°C unter Zersetzung

EA	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2\text{F}_6$	(706.35)	Ber.: C: 66.32	H: 4.25
			Gef.: C: 66.19	H: 4.33

3.14. Reaktion der Phosphorane 53 mit Alkylhalogeniden

3.14.1. Umsetzung von 1-(Dipentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53c mit Propylbromid. Nachweis von Methyl, Pentyl, Propyl-Carbinol.

6.05 g (13.7 mMol) 53c werden in 15 ml Propylbromid für 8d zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur werden 50 ml Ether hinzugefügt, 12h bei Raumtemperatur gerührt und das ausgefallene Salzgemisch abgesaugt.

Ausbeute: 4.65 g (87% bezogen auf reines Propyltriphenylphosphoniumbromid 49c)

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 23.8$ ppm Propyltriphenylphosphoniumbromid 49c (66%)
 $\delta = + 26.2$ ppm Ethyltriphenylphosphoniumbromid 49b (33%)

Das Etherfiltrat wird mit 3 ml 2N NaOH und 2 ml H_2O_2 (30%ig) versetzt und 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die Etherphase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und letztere 2x mit 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden 2x mit je 5 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer erhält man als Rückstand eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.0 g

Eine Probe davon wird im Verhältnis 1:20 mit Hexan verdünnt und GC/MS-analytisch untersucht. Sie enthält:

1-Pentanol 82%, R_t 5.36 min

Heptan-2-ol 128a 5%, R_t 8.49 min

Methyl-Propyl-Pentyl-carbinol 105a 7%, R_t 18.05 min

MS(70eV): 128a : $m/e = 101$ ($116(\text{M}^+) - 15(\text{CH}_3)$, 2%) 98 ($\text{M}^+ - 18(\text{H}_2\text{O})$, 5%)
83 ($98 - 15(\text{CH}_3)$, 5%) 45 (100%)

105a: $m/e = 143$ ($158(\text{M}^+) - 15(\text{CH}_3)$, 8%) 115 ($\text{M}^+ - 43(\text{Propyl})$, 42%)
87 ($\text{M}^+ - 71(\text{Pentyl})$, 100%)

3.14.2. Umsetzung von 1(Dipentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53c mit Allylbromid. Nachweis von Methyl-Pentyl-Allyl-Carbinol 105b.

4.7 g (10.6 mMol) 53c werden in 15 ml Allylbromid 20d bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion scheidet sich langsam ein weißer Feststoff ab. Nach Beendigung der Reaktion werden zur Reaktionsmischung 60 ml Ether zugefügt und der dabei ausgefallene Feststoff nach 12h Rühren abfiltriert. Ausbeute: 3.6 g (88.5%, bezogen auf reines Allyltriphenylphosphoniumbromid)

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 21.05 ppm (Allyltriphenylphosphoniumbromid, 47%)
= 26.12 ppm (Ethyltriphenylphosphoniumbromid 49b, 28%)
= 30.8 und 36.3 ppm (unbekannt, 24%)

Nach Entfernen des Ethers vom Filtrat am Rotationsverdampfer unter N_2 -Schutz fügt man zum verbleibenden Rückstand 30 ml Hexan. Aus der Hexanlösung scheidet sich ein öliges Produkt ab, das nicht kristallin erhalten werden kann und in dem Diphenyl-(Methyl-Allyl-Methinyl)-phosphanoxid nachgewiesen werden kann.

GC: R_t = 68.33 min

MS(70eV): m/e = 229(270(M^+)-41(Allyl), 11%) 201 (Ph_2PO , 100%) 77 (C_6H_5 , 15%)

Das Hexan wird vom Öl abdekantiert, anschließend am Rotationsverdampfer wieder entfernt und der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen. Man oxidiert wie unter 3.14.1. beschrieben und arbeitet analog auf.

Rohausbeute: 1.2 g

GC: Pentanol-1: 63%, R_t = 4.64 min

Heptan-2-ol 128b: 5%, R_t = 7.65 min

Methyl-Pentyl-Allyl-Carbinol 105b: 19%, R_t = 16.07 min

Mittels einer Mikrodestillationsapparatur läßt sich das Carbinol 105b vom primären Alkohol Pentanol-1 und dem sekundären Alkohol 128b abtrennen.

Ausbeute: 0.53g (32%) Sdp.: 77-78°C (5 Torr); Lit. ¹⁵²⁾: 75-76°C (5 Torr)

^1H -NMR(CDCl_3): δ = 0.8-2.0 (14 aliph. H) 2.2 (d, 2H, CH_2 -CH=) 5.2 (s, 1H, OH) 5.6-6.1 und 4.9-5.2 (3 olef. H)

MS(70eV): m/e = 115 (156(M⁺)-41(Allyl), 50%)·97 (115-18(H₂O), 15%)
71 (pentyl, 20%) 55 (70%) 43(100%)

3.15. 1,1-Dibromalkyl-triphenylphosphoniumbromide 134

3.15.1. Allgemeine Vorschrift

Die angegebene Menge Phosphoran 53 wird in Benzol gelöst und zunächst mit 2/3 der doppelt molaren Menge Brom, gelöst in der angegebenen Menge Benzol, durch langsames Zutropfen versehen. Nach dem Zutropfen des Halogens wird 12h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abgesaugt, 2x mit 10-20 ml Ether nachgewaschen und an der Ölpumpe bei 60°C getrocknet. Zum Filtrat tropft man dann das restliche Drittel Brom in Benzol gelöst langsam zu. In einigen Fällen erhält man jedoch mit dem restlichen Drittel Halogen ölige, mit unbekannten Verbindungen verunreinigte Salze, die nicht mehr zu kristallisieren und zu reinigen sind.

3.15.2. 1,1-Dibrompropyl-triphenylphosphoniumbromid 134a

Aus 20.3 g (44.9 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d in 50 ml Benzol und 9.6 g (60 mMol) Br₂ in 50 ml Benzol.

Ausbeute: 17.8 g (73%)

Aus dem Filtrat werden durch Zutropfen der restlichen Menge Brom, 4.8 g (30 mMol) weitere 5.0 g gewonnen.

Gesamtausbeute: 22.8 g (93.5%)

Schmp.: 156-158°C Lit. ⁹⁴⁾: 175-177°C

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.5 (t, 3H, CH₃) 2.73 (mc, 2H, CH₂) 7.7-8.5 (mc, 15 arom. H)

IR(KBr): 3060, 2990, 2940, 2850 (CH) 1440, 1110 (PPh₃) 755, 730, 695 (Aromaten) cm⁻¹

³¹P-NMR(CDCl₃): δ = + 36.92 ppm

EA	$C_{21}H_{20}Br_3P$	(542.92)	Ber.: C: 46.45	H: 3.72
			Gef.: C: 46.46	H: 3.54

3.15.3. 1,1-Dibrombutyltriphenylphosphoniumbromid 143b

Aus 4.8 g (10 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-butylidentriphenylphosphoran 53e und 3.2 g Brom in je 45 ml Benzol.

Ausbeute: 3.75 g (67.3%) Schmp.: 179-181°C

1H -NMR($CDCl_3$): δ = 1.06 (t, 3H, CH_3) 2.1 (mc, 2H, CH_2-CH_3) 2.5 (mc, 2H, CH_2-CH_2-) 7.5-8.3 (mc, 15 arom. H)

IR(KBr): 3020, 2980 (CH) 1580, 1430, 1110 (PPH_3) 750, 720, 680 (Aromat) cm^{-1}

^{31}P -NMR($CDCl_3$): δ = + 36.50 ppm

EA	$C_{22}H_{22}Br_3P$	(557.10)	Ber.: C: 47.43	H: 3.98
			Gef.: C: 47.47	H: 3.98

3.15.4. 1,1-Dibromhexyl-triphenylphosphoniumbromid 134c

Aus 3.9 g (7.9 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-hexylidentriphenylphosphoran 53f in 45 ml Benzol und 1.9 g (11.85 mMol) Brom in 50 ml Benzol.

Ausbeute: 2.4 g (52%) Schmp.: 140-142°C

1H -NMR($CDCl_3$): δ = 0.9 (t, 3H, CH_3) 1.4 (br., 4H, CH_2) 2.0 (br., 2H, CH_2) 2.5 (mc, $PC-CH_2$, 2H) 7.5-8.2 (mc, 15 arom. H) ppm

^{31}P -NMR($CDCl_3$): δ = + 36.50 ppm

IR(KBr): 3060, 2960, 2930, 2870 (CH) 1585, 1440, 1110 (PPH_3) 750, 720, 690 (Aromat) cm^{-1}

EA	$C_{24}H_{26}Br_3P$	(585.15)	Ber.: C: 49.26	H: 4.48
			Gef.: C: 50.10	H: 4.80

2. Variante: In eine Lösung von 53f (aus 63.8 g (148.8 mMol) Hexylidentriphenylphosphoran 49e und 16.6 g (92.2 mMol) Dicyclopentylchlorboran 50a werden nach der Umylidierung und nach der Abtrennung des Phosphoniumsalzes direkt 18.7 g (117 mMol) Brom zum Filtrat langsam hinzutropft.

Ausbeute: 21.2 g (39.4%) bezogen auf das eingesetzte Phosphoran 49e

3.15.5. 1,1-Dibrombenzyl-triphenylphosphoniumbromid 134d

Aus 1.1 g (2.2 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-benzylidentriphenylphosphoran 53g in 25 ml Benzol und 0.5 g (3.3 mMol) Brom in 25 ml Benzol.

Ausbeute: 0.7 g (59.3%) Schmp.: 150-155°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 7.0-8.5 (aromat. Protonen) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 26.32 ppm

IR(KBr): 3040 (CH) 1430, 1110 (PPh₃) 745,715,680 cm⁻¹

EA C₂₅H₂₀Br₃P (591.11) Ber.: C: 50.79 H: 3.41

Gef.: C: 50.48 H: 3.35

3.15.6. 1,1-Dibrom-1-Cyclohexyl-methyl-triphenylphosphoniumbromid 134e

Aus 14.0 g (39 mMol) Cyclohexylmethylidentriphenylphosphoran und 3.6 g (19.5 mMol) Dicyclopentylchlorboran 50a in 50 ml Benzol wird durch Erhitzen zum Sieden über 3 Tage das 1-(Dicyclopentylboryl)-1-Cyclohexylmethylentriphenylphosphoran hergestellt. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Phosphoniumsalzes über eine Fritte tropft man zum Filtrat 3.1 g (20 mMol) Brom, gelöst in 50 ml Benzol, und arbeitet nach 12h wie unter 3.15.1. beschreiben auf.

Ausbeute: 7.5 g (64.4%) Schmp.: 150°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 0.9-2.5 (br., 11H, aliph.) 7.3-8.5 (15 arom.H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 33.41 ppm

IR(KBr): 3220, 2970, 2930 (CH) 1435,1100 (PPh₃) 750,720,690 (Aromat) cm⁻¹

EA C₂₅H₂₆Br₃P (597.18) Ber.: C: 50.28 H: 4.39

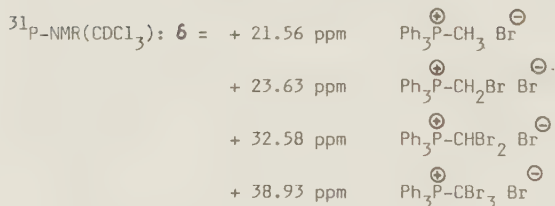
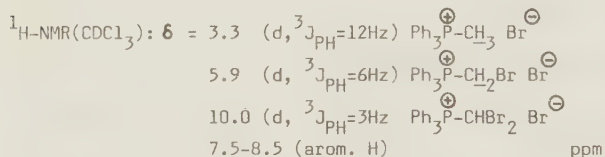
C: 52.83 H: 4.70

3.15.7. Reaktion von 1-(Dicyclopentylboryl)-methyltriphenylphosphoran

53a mit Brom

Aus 6.4 g (15.1 mmol) 53a in 45 ml Benzol und 4.8 g Brom in 50 ml Benzol
Man erhält ein Gemisch verschiedener Phosphoniumsalze als weißen Nieder-
schlag.

Ausbeute: 5.0 g



1.7g des Salzgemischs werden in 20 ml heißem Acetonitril aufgenommen.
Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und getrocknet. Schmelzpunkt
und Analyse des Rückstands stimmen annähernd mit den Literaturdaten von
 $\text{Ph}_3\text{PCBr}_3 \text{ Br}$ überein.

Schmp.: ab 225°C Zersetzung Lit. ¹⁴⁸⁾: 240-242 Zers.

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{P}$ (593.89)	Ber.: C: 38.42	H: 2.55
	Gef.: C: 41.90	H: 3.14

Aus dem heißen Filtrat kristallisieren beim Abkühlen weiße Nadeln aus,
die abgesaugt und getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit dem
des Dibrommethyltriphenylphosphoniumbromids überein.

Schmp.: 232°C; Lit. ¹⁴⁸⁾: 235-237°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 7.6\text{--}8.7$ (15 arom. H) 10.03 (d, CH, 1H, $^3J_{\text{PH}}=3\text{Hz}$) ppm

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{P}$ (515.00)	Ber.: C: 44.13	H: 3.13
	Gef.: C: 44.76	H: 3.52

3.16. Alkenylbromide aus 1,1-Dibromalkyl-triphenylphosphoniumbromiden

3.16.1. Allgemeine Vorschrift

Ein 100 ml Kolben mit Tropftrichter, Stickstoffansatz, Überdruckventil und Innenthermometer wird mit der entsprechenden Menge fein pulverisierten 1,1-Dibromalkylphosphoniumsalz 134 gefüllt und das Salz anschließend in ca. 40 ml THF suspendiert. Der Tropftrichter wird mit der entsprechenden Menge Butyllithium in Hexan und 10 ml THF gefüllt und das Reaktionsgefäß anschließend in einem Aceton/Trockeneisbad auf -40°C bis -45°C herabgekühlt. Unter kräftigem Rühren wird das Butyllithium so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur der Reaktionsmischung nicht über -40°C steigt. Nachdem das Butyllithium zugetropft ist, rührt man weitere 30 min. bei einer Temperatur zwischen -40°C und -45°C . Der Tropftrichter wird mit 5 ml Hexan von Resten der Base freigespült. Während des Zutropfens ändert sich die Farbe der anfangs weißen Suspension nach Orange und später nach Dunkelrot. Der Tropftrichter wird nach den 30 Min. mit der äquivalenten Menge Aldehyd, gelöst in 5 ml THF, gefüllt und die Lösung unter -60°C gekühlt. Der Aldehyd wird dann langsam zugetropft, wobei man eine exotherme Reaktion und eine Farbänderung nach gelb beobachtet. Die Mischung läßt man dann auf Raumtemperatur auftauen und arbeitet sie ohne Stickstoffschutz wie folgt auf:

Über einen Faltenfilter wird die Lösung von dem unlöslichen Niederschlag befreit und am Rotationsverdampfer alles Lösungsmittel entfernt. Der ölige, meist gelb oder orange gefärbte Rückstand wird 3x mit 20 ml Hexan ausgekocht und das Hexan dann bis auf ein Volumen von ungefähr 10 ml abgezogen. Man chromatographiert den Rückstand mit Hexan über eine kurze Kieselgelsäule (Kieselgel 60). Die aufgefangene Hexanfraktion wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, und die verbleibende, meist farblose Flüssigkeit am rotierenden Kugelrohr destilliert.

3.16.2. 1-p-Methoxyphenyl-2-Brom-buten-1 148a

Aus 4.4 g (8.1 mMol) 1,1-Dibrompropyl-triphenylphosphoniumbromid 134a in 40 ml THF, 5 ml Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) und 1.1 g p-Methoxybenzaldehyd.

Ausbeute: 0.93 g (47.7%) Sdp.: 72°C (0.1 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.2 (t, 3H, CH_2CH_3) 2.56 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$) 3.8 (s, 3H, OCH_3)
6.7 (s, 1H, $=\text{CH}$, z-Isomer) 6.85 (s, 1H, $=\text{CH}$, E-Isomer)
6.9-7.7 (mc, 4 arom. H) ppm

IR(100% Film): 2995, 2980 (CH) 2860 ($\text{O}-\text{CH}_3$) 1620 ($\text{C}=\text{C}$ Aromat) 1255, 1040
($\text{C}-\text{O}$) 830, 870 (p-disubs. Aromat) cm^{-1}

MS(70eV): m/e = 240 (46%, M^+) 242 (46%, M^++2) 161 (34%, M^+-81) 146 (100%,
161 -15(CH_3))

EA: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OBr}$ (241.11) Ber.: C: 54.79 H: 5.43
Gef.: C: 54.78 H: 5.60

GC: $R_t(\text{Z})$ = 38.4 min $R_t(\text{E})$ = 39.5 min; Z/E = 21.2/41

3.16.3. 3-Brom-Undecen-3 148b

Aus 5.0 g (9.2 mMol) 1,1-Dibrompropyl-triphenylphosphoniumbromid 134a
in 40 ml THF, 5.8 ml BuLi (15%ige Lösung in Hexan) in 5 ml THF und 1.2 g
Octanal in 5 ml THF.

Ausbeute: 1.3g (60.6%) Sdp.: 71-73°C (1.5 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.86 (t, CH_3 , 3H) 1.1 (t, 3H, CH_3 , $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$)
1.3 (10H, CH_2) 2.06 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$) 2.4 (q, 2H,
 $\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_3$) 5.63 (t, $\text{C}=\text{CH}$, Z-Isomereses) 5.82 (t, 1H,
 $\text{C}=\text{CH}$, E-Isomereses) ppm

MS(70eV): m/e = 232 (50%, M^+) 234 (M^++2 , 49%)

EA: $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Br}$ (233.18) Ber.: C: 56.66 H: 8.94
Gef.: C: 55.72 H: 9.08

GC: Reinheit > 95% $R_t(\text{Z})$: 27.6 min $R_t(\text{E})$: 28.4 min; Z/E = 24.9/7.2

3.16.4. 6-Brom-Tetradecen-6 148c

Aus 5.0 g (8.54 mMol) 1,1-Dibromhexyl-triphenylphosphoniumbromid 134c
in 35 ml THF, 5.3 ml BuLi(15%ige Lös. in Hexan) und 1.1 g Octanal in
5 ml THF.

Ausbeute: 1.45 g (61.7%)

Sdp.: 100°C (1.0 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.9 (t, 6H, $2 \times \text{CH}_3$) 1.33 (16 aliph. H) 2.3 (t, 2H, CH_2)
2.43 (t, 2H, CH_2) 5.63 (t, 1H, =CH, Z-Isomeres)
5.9 (t, 1H, =CH, E-Isomeres) ppm

IR(100% Film): 2980, 2940, 2860 (CH) 1660 (C=C) 1470 (CH_2) 1390 (CH_3) cm^{-1}

MS(70eV): m/e = 274 (85%, M^+) 276 (85%, $\text{M}^+ + 2$)

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Br}$ (275.26)

Ber.: C: 61.08 H: 9.89

Gef.: C: 60.29 H: 9.90

GC: $R_t(\text{Z})$: 39.4 min $R_t(\text{E})$: 39.8 min; Z/E = 36/25

3.16.5. 4-Methyl-6-Brom-Undecen-5 148d

Aus 8 g (13.7 mMol) 1,1-Dibromhexyl-triphenylphosphoniumbromid 134c in 40 ml THF, 8.5 ml BuLi in 5 ml THF und 1.5 g 2-Methyl-pentanal in 5 ml THF.

Ausbeute: 1.8 g (50.5%)

Sdp.: 72-74°C (1.5 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.7-1.9 (mc, 20 aliph. H; bei 1.95, d, CH-CH_3 , J=6 Hz)
1.9-2.7 (3H, mc, =C- CH_2 , =CH-CH) 5.35 (d, 1H, =CH, J=9 Hz, Z-Isomeres) 5.60 (d, 1H, =CH, J=9 Hz, E-Isomeres) ppm

IR(100% Film): 2950, 2920, 2860 (CH) 1640 (C=C) 1450 (CH_2) 1375 (CH_3) cm^{-1}

MS(70eV): m/e = 246 (73%, M^+) 248 (70%, $\text{M}^+ + 2$)

EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}$ (247.20)

Ber.: C: 58.30 H: 9.38

Gef.: C: 58.17 H: 8.93

GC: $R_t(\text{Z})$: 27.2 min $R_t(\text{E})$: 28.1 min

Z/E = 3/20

3.16.6. 1-(Cyclohexen-3-yl)-2-Brom-Hepten 148e

Aus 7.7 g (13.2 mMol) 1,1-Dibromhexyl-triphenylphosphoniumbromid 134c in 40 ml THF, 8.2 ml BuLi (15%ige Lösung in Hexan) und 1.45 g Cyclohexen-3-Carbaldehyd in 5 ml THF.

Ausbeute: 2.2 g (64.8%)

Sdp.: 78-80°C (0.2 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.7-2.8 (19 aliph.H, mc) 5.66 (2 olef. H, Cyclohexen)
5.5 (s, 1 olef. H, =CH, Z-isomeres) 5.9 (s, 1 olef.H,
E-Isomeres) ppm

IR(100% Film): 2960, 2930, 2860 (CH) 1640 (C=C) cm^{-1}

MS(70 eV): m/e = 256 (M^+ , 43%) 258 (39%, $\text{M}^+ + 2$) 202 (256 - 54(Butadien),
100%) 204 (258 - 54(Butadien), 100%)

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Br}$ (257.20) Ber.: C: 60.70 H: 8.23
Gef.: C: 60.27 H: 8.11

GC: $R_t(\text{Z})$: 37.2 min $R_t(\text{E})$: 37.7 min Z/E = 8/23

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 13.99 (CH_3) 22.38, 31.15, 30.6, 35.55 (4 aliph. CH_2 ,
Kette) 28.51, 27.61, 24.32, (3C, Ring CH_2) 34.73 (1C,
Ring CH) 136.92, 126.71, 125.52 (4 olef. C) ppm

3.17. Umsetzungen von 53 mit Carbonylverbindungen

3.17.1. Umsetzung von 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d mit p-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von Trimethylchlorsilan. Der Nachweis von (1-p-Methoxyphenyl-1-buten)-2-yl-triphenylphosphoniumchlorid 159

2.8 g (6.2 mmol) 1-(Dicyclopentylboryl)-propylidentriphenylphosphoran 53d werden in 50 ml Benzol 48h zum Sieden erhitzt, zusammen mit 0.85 g p-Methoxybenzaldehyd. Man rührt weitere 48h bei Raumtemperatur. Anschließend fügt man 0.7 g (6.2 mmol) Trimethylchlorsilan und 30 ml Ether zur Lösung hinzu. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der nach 12h Rühren abgesaugt und getrocknet wird.

Ausbeute: 0.9 g (31.7%) weißer, stark hygroskopischer Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.0 (t, 3H, CH_3) 2.8 (mc, 2H, CH_2CH_3) 3.9 (s, 3H, OCH_3)
7.0 (d, 1H, =CH) 7.2-8.1 (15 arom.H) ppm

IR(KBr): 1600(C=C) 1430, 1100 (PPh_3) 1240, 1020 (O-CH_3) cm^{-1}

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 29.17 ppm

Zur Analyse wird das Salz in sein Hexafluorophosphat überführt. Vorschrift vergl. 5.13.1.

Schmp. des Hexafluorophosphats: 185-188°C

EA: $C_{29}H_{28}OP_2F_6$ (568.46)

Ber.: C: 61.27 H: 4.96

Gef.: C: 61.18 H: 5.20

3.17.2. Die Umsetzung der Carbonylverbindungen erfolgt in den nachfolgend beschriebenen Fällen wie in 3.17.1 beschrieben, jedoch ohne Zugabe von Trimethylchlorsilan. Stattdessen wird das Benzol von der Lösung entfernt und der verbleibende Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen. Man läßt die so erhaltene Mischung über Nacht stehen und saugt dann den ausgefallenen unlöslichen Rückstand ab. Anschließend wird das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt und über eine kurze Säule (Kieselgel 60) mit Hexan chromatographiert. Aus dem Rückstand können nach Abdestillieren des Hexans die entsprechenden Olefine durch Kugelrohrdestillation gewonnen werden.

3.17.3. 1-p-Methoxyphenyl-buten-1 168a

Aus 7.3 g (16.2 mmol) 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53d und 2.2 g p-Methoxybenzaldehyd in 50 ml Benzol.

Ausbeute: 1.1 g (43.5%) Sdp.: 88°C (13 Torr)

p-Methoxy-Styrol 168b (4-Vinylanisol)

Aus 4.3 g (10.1 mmol) 1-(Dicyclopentylboryl)-methylidentriphenylphosphoran 53a und 1.4 g p-Methoxybenzaldehyd in 60 ml Benzol.

Ausbeute: 0.65 g (47%) Sdp.: 38-40°C (0.4 Torr); Lit. ¹⁴⁹⁾: 82-83°C (11 Torr)

1-p-Methoxyphenyl-propen-1 168c (p-Propenyl-anisol)

Aus 3.2 g (7.3 mmol) 1-(Dicyclopentylboryl)-ethylidentriphenylphosphoran 53b und 1.0 g p-Methoxybenzaldehyd in 30 ml Benzol.

Ausbeute: 0.42 g (38.6%)

Sdp.: 100°C (12 Torr); Lit. ¹⁴⁵⁾: 113.5 °C (14 Torr)

1,1-Diphenyl-ethen 168d

Aus 2.7 g (6.5 mMol) 1-(Dicyclopentylboryl)-methylidetriphenylphosphoran 53a und 1.2 g Benzophenon in 50 ml THF; 4d bei 25°C, 3h bei 70°C;

Ausbeute: 0.4 g (34.6%); Sdp.: 152°C (14 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 5.35 (s, 2H, =CH₂) 7.2 (s, 10H, arom. H) ppm

3.18. Dichloralkylborane 175

3.18.1. Synthese von Cyclohexyldichlorboran 175a

3.18.1.1. Synthese des Dichlorboran-Dimethylsulfid-Komplex 37)

11.45 g $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ Komplex (64 mMol, 5% überschuß) (Darst. siehe 3.4.) werden in 10 ml Dimethylsulfid gelöst und mit 3 ml (30 mMol) eines 10 M Boran-Dimethylsulfid-Komplex versetzt. Man läßt 16h bei Raumtemperatur rühren und zieht das überschüssige Dimethylsulfid unter Wasserstrahlvakuum ab. Zurück bleibt als farblose, viskose Flüssigkeit der Dichlorboran-Dimethylsulfid komplex.

3.18.1.2. Hydroborierung zum Dichlorboran 175a 42)

Zu einer Lösung von 7.4 g (90 mMol) Cyclohexen und 90 ml einer 1M-Lösung von Bortrichlorid in Hexan (90 mMol) wird langsam bei 0°C die viskose Flüssigkeit aus 3.18.1.1. gegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Das ausgefallene Bortrichlorid-Dimethylsulfid wird unter Stickstoffschutz abfiltriert, von der Lösung das Hexan entfernt, und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 9.2 g (62.2%) farblose Flüssigkeit; Sdp. 80°C (25 Torr)

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: + 62.7 ppm

3.18.2. 2,3-Dimethyl-butyl-dichlorboran (Thexyldichlorboran) 175b

Vorschrift wie in 3.18.1.1; Aus 9.3 g $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ Komplex (51.9 mMol) 2.5 ml (25 mMol) eines 10M Boran-Dimethylsulfid-Komplex, 50 ml Hexan, 75 ml einer 1M Lösung von BCl_3 in Hexan und 6.4 g 2,3-Dimethylbuten-2.

Ausbeute: 5.5 g (65.8%) farblose Flüssigkeit;

Sdp.: 60-63°C (50 Torr); Lit. ¹⁵⁰⁾: 75-76°C (90 Torr)

¹¹B-NMR(CDCl₃): δ = + 65.2 ppm

3.18.3. 1,1,5,5-Tetramethylpiperidino-dichlorboran 175c ¹⁵¹⁾

Zu 14.3 g (101.3 mMol) 1,1,5,5,-Tetramethyl-piperidin werden bei 0°C langsam 63.4 ml einer 1.7 M-Lösung von Butyllithium in Hexan gegeben und 2h gerührt. Bei - 40°C werden anschließend 101.3 ml einer 1m-Lösung von Bortrichlorid in Hexan hinzugefügt. Nach 2h Rühren wird das ausgefallene Lithiumchlorid abgefrittet, das Hexan vom Filtrat unter Anlegen von Wasserstrahlvakuum in ein Schlenkrohr in flüssiger Luft einkondensiert, und der Rückstand am rotierenden Kugelrohr destilliert. Das Dichlorboran 175c erhält man als farblosen, kristallinen Feststoff im Auffangkolben des Kugelrohrs, der auf 0°C gekühlt ist.

Ausbeute: 17.8 g (79%)

Sdp.: 50°C (0.001 Torr); Lit. ¹⁵¹⁾: 51°C (0.001 Torr)

¹¹B-NMR(CDCl₃): δ = + 33.0 ppm

3.19. Triphenylalkylphosphoniumdichlormonoalkylborate 176

3.19.1. Allgemeine Vorschrift

Die angegebene Menge Dihalogenboran 175 wird in einem Kolben mit Tropftrichter, Überdruckventil und Stickstoffansatz in ca. 30 ml Ether gelöst und auf - 78°C gekühlt. In den Tropftrichter gibt man das Alkylidientriphenylphosphoran 49, gelöst in ca. 50 ml Ether, und tropft es langsam in die gekühlte Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt ein weißer Feststoff auszufallen. Nach Zutropfen des Ylids läßt man die Suspension auf Raumtemperatur auftauen (während 2-3h) und saugt den ausgefallenen Niederschlag unter Stickstoffschutz mit einer Fritte ab. Der Feststoff wird 2x mit je 20 ml Ether nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.19.2. Triphenylmethylphosphoniumdichlorcyclohexylborat 176a

Aus 9.15 g (33.2 mmol) Methylentriphenylphosphoran 49a in 50 ml Ether und 5.4 g Cyclohexyldichlorboran 175a in 40 ml Ether.

Ausbeute: 11.4 g (78.2%); weißer Feststoff

Schmp.: 144-146°C (im unter N₂ abgeschmolzenen Röhrchen)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.8-2.2 (br., 11 aliph.H, Cyclohexyl) 2.63 (d, 2H, P-CH₂-, J_{PH} = 18 Hz) 7.6-8.1 (mc, 15 arom. H) ppm

³¹P-NMR(CDCl₃): δ = + 26.57 ppm

¹¹B-NMR(CDCl₃): δ = + 5.12 ppm

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 18.79 (br., d, -CH₂-, J_{PC} = 39 Hz) 27.08 (1C, CH₂ Ring) 27.96, 28.97 (je 2C, Ring CH₂) 37.37 (br., 1C, B-C Ring) 122.6 (d, ipso C Aromat) 128.68, 129.16, 133.35, 133.74 (5 arom. C) ppm

IR(KBr): 2920, 2850 (CH) 1440, 1115 (PPh₃) 745, 690 (Aromat) cm⁻¹

MS(70 eV): kein M⁺; m/e = 405 (M⁺-36(HCl), 25%) 356 (25%) 357 (M⁺-83, Cyclohexyl, 100%) 358 (35%) 359 (67%) 360 (16%) 361 (13%) 262 (PPh₃, 86%)

EA: C₂₅H₂₈BPCl₂ (441.16) Ber.: C: 68.06 H: 6.40
Gef.: C: 66.64 H: 6.53

3.19.3. Triphenylethylphosphoniumdichlorcyclohexylborat 176b

Aus 4.3 g (14.5 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran 49b in 40 ml Ether und 2.1 g Cyclohexyldichlorboran 175a in 20 ml Ether.

Ausbeute: 5.5 g (86%)

Schmp.: ab 170°C Zers. (im unter N₂ zugeschmolzenen Röhrchen)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.5-2.2 (br., 14 aliph.H; aufgesetzt: 1.45, dd, CH₃, J_{PH} = 21 Hz) 2.7-3.7 (mc, 1H, CH-CH₃) 7.3-8.2 (mc, 15 arom.H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 33.6 \text{ ppm}$

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 10.5 \text{ ppm}$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 14.43 (\text{CH}_3)$ 20.79 (br., $\text{CH}_3\text{-CH}$, $J_{\text{PC}}=35\text{Hz}$) 27.05 (1C, Ring CH_2) 28.06, 28.48, 29.45, (4C, Ring CH_2) 39.94 (B- CH_2 Ring) 120.70, 124.01, 128.34, 128.80, 132.65, 132.71, 134.14 (6 arom. C) ppm

IR(KBr): 2920, 2850 (CH) 1590, 1440, 1110 (Ph_3P) 740, 690 (Aromat) cm^{-1}

MS(70eV): m/e = 455 (M^+ , nicht beobachtet); 418 ($\text{M}^+ - 36(\text{HCl})$, 30.5%)
 417 (12%) 419 (21.5%) 420 (14%) 421 (3.6%) 370 (24%)
 370 (24.3%) 371($\text{M}^+ - 83(\text{Cyclohexyl})$, 100%) 372 (35.7%) 373 (67%)
 374 (15.7%) 375 (13%)
 334 (12%) 335 (418 - 83(Cyclohexyl), 47%) 336 (18%) 337 (22%)
 338 (6%)

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BPCl}_2$ (455.19)

Ber.: C: 68.60 H: 6.64

Gef.: C: 66.14 H: 6.44

3.19.4. Triphenylethylphosphoniumdichlorthexylborat 176c

Aus 7.3 g (25 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran 49b in 50 ml Ether und 4.15 g Thexyldichlorboran 175b in 20 ml Ether.

Ausbeute: 8.1 g (71.1%) weißer Feststoff

Schmp.: ab 75°C Zersetzung im unter N_2 abgeschmolzenen Röhrchen

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.8\text{--}1.2$ (br., 12H, CH_3) 1.5 (dd, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-P}$, $^3J_{\text{PH}}=24 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$) 2.8–3.7 (mc, 1H, P- CH) 7.3–8.1 (mc, 15 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 16.35$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{PC}}=33 \text{ Hz}$) 20.14, 20.59 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$) 21.72, 23.69 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-}$) 29.75 (s, B- C) 33.52 (s, C- CH)

IR(KBr): 2920, 2860 (CH) 1145, 1115 (Ph_3P) 730, 685 (Aromat) cm^{-1}

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 35.7$ ppm

^{11}B -NMR(CDCl_3): $\delta = + 10.4$ ppm

MS(70 eV): $m/e = 457$ (M^+ , nicht beobachtet) 420 ($\text{M}^+ - 36(\text{HCl})$, 30%) 405 (420 - 15(CH_3), 100%) 378 (30%, 457 - ($36(\text{HCl})$, (CH_3) $_2\text{CH}$), 371 (20%, 457 - 86(2,3-Dimethylbutan) 262 (Ph_3P , 100%)

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BPCl}_2$ (457.21)	Ber.: C: 68.30	H: 7.06
	Gef.: C: 69.46	H: 7.51

3.19.5. Triphenylisopropylphosphoniumdichlorcyclohexylborat 176d

Aus 3.2 g (10.5 mMol) Isopropylidientriphenylphosphoran 49g und 1.7 g Cyclohexyldichlorboran 175a in 50 ml bzw. 20 ml Ether.

Ausbeute: 3.8 g (77%) weißer Feststoff

Schmp.: 130°C im unter N_2 abgeschmolzenen Röhrchen

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 0.5$ -2.2 (br., 17H, aliph. H; aufgesetzt bei 1.73: d, CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PH}} = 22$ Hz) 7.3-8.3 (mc, 15 arom. H) ppm

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 40.8$ ppm

^{11}B -NMR(CDCl_3): $\delta = + 11.16$ ppm

MS(70eV): $m/e = 469$ (M^+ , nicht beobachtet); 433 ($\text{M}^+ - 36(\text{HCl})$; 1%) 358 ($\text{M}^+ - 84$ (Cyclohexan) 262 (Ph_3P , 100%)

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{PBCl}_2$ (469.22)	Ber.: C: 69.11	H: 6.88
	Gef.: C: 67.50	H: 6.89

3.19.6. Triphenylmethylphosphoniumdichlorthexylborat 176e

Aus 9.9 g (35.9 mMol) Methyltriphenylphosphoran 49a in 75 ml Ether und 6.0 g Thexyldichlorboran 176b in 20 ml Ether.

Ausbeute: 12.1 g (76 %) weißer Feststoff

Da die Verbindung stets mit Methyltriphenylphosphoniumchlorid verunreinigt anfällt, konnte kein Schmelzpunkt und keine Elementaranalyse angefertigt werden.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.8-1.2 (2x s, 12H, CH_3) 1.4-2.2 (mc, 1H, -CH)
3.7 (d, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{PH}} = 18 \text{ Hz}$) 7.4-8.1 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 27.89 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ = + 8.4 ppm

IR(KBr): 2920, 2850 (CH) 1430, 1110 (Ph_3P) 740, 715, 680 (Aromat) cm^{-1}

3.20. Monoalkylboran-Triphenylalkylidenphosphoran-Addukte 177

3.20.1. Cyclohexylboran-Triphenylmethylidenphosphoran-Addukt 177a

1.3 g (3 mMol) Triphenylmethylcyclohexyldichlorborat 176a werden zusammen mit 0.3 g Lithiumaluminiumhydrid (7.9 mMol) in einer Mischung aus 15 ml Ether und 25 ml Dichlormethan 1h gerührt. Anschließend wird das überschüssige LiAlH_4 durch vorsichtige Zugabe von 2-3 ml Wasser hydrolysiert. Zur Lösung werden ohne weiteren Stickstoffschutz 30 ml Ether gegeben, die organische Phase von der wässrigen Phase abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wieder in 10 ml Ether aufgenommen. Das Addukt fällt in Form farbloser Kristalle langsam aus.

Ausbeute: 0.8 g (73 %); farblose Kristalle; Schmp.: 120°C;

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.9 - 2.1 (mc, 15 aliph.H) 7.5 - 8.0 (mc, 15 arom.H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 31.55 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = - 19.8 (t, $J_{\text{BH}} = 78.5 \text{ Hz}$) ppm

IR(KBr): 2230 cm^{-1} (BH)

MS(70eV): $m/e = 370$ ($M^+ - 2$, 5 %) 371 ($M^+ - 1$, 14 %) 372 (M^+ , 3.5 %) 289 ($M^+ - 83$ (Cyclohexyl), 17.5 %) 288 (23 %) 287 (100 %) 286 (27 %) 285 (10 %)

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{BP}$ (372.27)

Ber.: C: 80.65 H: 8.12

Gef.: C: 80.08 H: 8.05

3.20.2. Cyclohexylboryl-Triphenylethylidenphosphoran-Addukt 177b

Vorschrift wie in 3.20.1. Aus 2.15 g (4.7 mMol) Triphenylethylphosphonium-cyclohexyldichlorborat 176b und 0.35 g LiAlH_4 (9.2 mMol) in 15 ml Ether und 5 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 1.35 g (75 %); weißer Feststoff; Schmp.: 105-110°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.9\text{--}2.2$ (mc, 16 aliph. H; bei 1.43: dd, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 22$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz) 3.8 (mc, 1H, P-CH) 7.1-8.1 (15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = + 34.18$ ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = - 15.0$ ppm (t, $J_{\text{BH}} = 78.25$ Hz)

IR(KBr): 2220 cm^{-1} (BH)

MS(70eV): $m/e = 386$ (M^+ , <1%) 303 ($M^+ - 83$ (Cyclohexyl), 11%) 302 (12 %) 301 (25 %) 300 (5 %) 262 (Ph_3P , 100 %)

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BP}$ (386.30)

Ber.: C: 80.83 H: 8.35

Gef.: C: 80.54 H: 8.26

3.21. Bis-(Alkylidentriphenylphosphoran-yl)alkyl(amino)borane 183

3.21.1. Allgemeine Vorschrift. Weg A.

Vier Äquivalente Alkylidentriphenylphosphoran 49 werden in ca. 100 ml Benzol aufgelöst und mit einem Äquivalent Monoalkyl- bzw. Monoaminodichlorboran 175 versetzt. Die Lösung wird 12h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das ausgefallene Phosphoniumsalz abgefrittet und getrocknet. Das orange bis rot gefärbte Filtrat wird auf ca. ein Viertel seines ursprünglichen Volumens eingeeengt und danach vorsichtig mit ca. 50 ml Hexan überschichtet. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht stehen, saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab und trocknet das Ylid an der Ölpumpe bei Raumtemperatur 10h lang.

Weg B.

Eine Mischung aus einem Äquivalent Triphenylalkylphosphoniummonalkyldichlorborat 176 und drei Äquivalenten Alkylidentriphenylphosphoran 49 wird in ca. 100 ml Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird abgefrittet mit 20 ml Ether nachgewaschen und dessen Ausbeute bestimmt. Das Filtrat wird wie bei Weg A beschrieben weiter aufgearbeitet.

3.21.3. Bis-(Methylentriphenylphosphoran-yl)Cyclohexylboran 183a

Weg A: Aus 6.0 g (20.8 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und 0.85 g (5.2 mMol) Cyclohexyldichlorboran 175a in 80 ml Benzol.

Ausbeute an Methyltriphenylphosphoniumchlorid 54a: 3.2 g (100 %)

Ausbeute an 183a: 2.75 g (82.1 %) oranger Feststoff

Weg B: Aus 9.9 g (35.9 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und 5.3 g Triphenylmethylphosphoniumcyclohexyldichlorborat 176a in 100 ml Benzol.

Ausbeute an 54a: 7.5 g (94.4 %)

Ausbeute an 183a: 7.3 g (94.7 %)

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 0.8 - 2.2 (br., 13 aliph.H; aufgesetzt bei 1.53: d, PCH, $^3J_{\text{PH}}$ = 11 Hz) 7.0-8.2 (30 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 28.27, 29.27, 32.94 (5C, aliph. Ring C) 39.49 (br., B-C-Ring) 127.04-136.11 (12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 17.37 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 52.25 ppm

MS(70eV): m/e = 643, 644, 645 (M^+-1 , M^+ , M^++1 ; 1, 4, 4.1 %; 1:4.6:2.3)
560, 561, 562 (M^+ - Cyclohexyl; 3.3, 14.3, 5.6 %; 1:4.4:1.7)
276 (100 %, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$)

EA: $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{BP}_2$ (644.58)

Ber.: C: 81.99 H: 6.72

Gef.: C: 80.87 H: 6.66

5.21.4. (Methyltriphenylphosphoran-yl)-(Ethylidentriphenylphosphoran-yl)-Cyclohexyl-boran 183b

Weg B: 1. Aus 5.3 g (19.1 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und 2.9 g (6.37 mMol) Triphenylethylphosphoniumcyclohexyldichlorborat 176b in 50 ml THF.

Ausbeute an Triphenylmethylphosphoniumchlorid: 3.7 g (90.2 %)

Ausbeute an 183b: 3.65 g (82.8 %) roter Feststoff;

Weg B: 2. Aus 11.0 g (38 mMol) Ethylidentriphenylphosphoran 49b und 5.6 g (12.7 mMol) Triphenylmethylphosphoniumcyclohexylborat 176a in 65 ml Benzol.

Ausbeute an Triphenylethylphosphoniumchlorid 54b: 6.0 g (96.7 %)

Ausbeute an 183b: 9.5 g (76 %)

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 0.7 - 2.7 (15 aliph.H, br.,) 2.16 (d, CH_3 , J = 20 Hz) 1.23 (d, =CH, J = 4 Hz) 6.9 - 8.5 (br., 30 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 18.74 (1C; CH_3) 26.09, 29.42, 31.36 (5C, Cyclohexyl)
39.01 (B-C Ring) 127.6 - 136.9 (12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 15.62, 21.07 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 49.2 ppm

EA: $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{P}_2\text{B}$ (658.61)

Ber.: C: 82.06 H: 6.88

Gef.: C: 83.74 H: 6.33

3.21.5. Bis-(Methylentriphenylphosporan-yl)-thexyl-boran 183c

Weg A: Aus 6.75 g (24.45 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und
1.0 g (6.1 mMol) Thexyldichlorboran 175b in 50 ml Toluol.

Ausbeute Methyltriiphenylphosphoniumchlorid 54a: 3.8 g (100 %)

Ausbeute an 183c: 3.15 g (80 %) oranger Feststoff

Weg B: Aus 13.4 g (48.5 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und 7.2 g
(16.2 mMol) Triphenylmethylphosphoniumthexyldichlorborat 176c
in 60 ml Benzol.

Ausbeute an 54a: 10.0 g (100 %)

Ausbeute an 183c: 9.4 g (89.8 %)

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 0.9-1.9 (14 aliph. H; aufgesetzt bei 1.73: d, =CH, $^3J_{\text{PH}}=12\text{Hz}$)
2.23 (mc, 1H, $-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$) 7.0-8.2 (30 arom.H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 19.14 (2C, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$) 25.81 (2C, $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$) 29.35 (br.,
d, $\text{P}=\text{CB}$, $J_{\text{PC}}=65\text{ Hz}$) 31.88 (B-C, 1C, br.) 36.12 (1C,
 $-\text{C}-\text{CH}$) 127.68, 128.13, 132.99, 133.04, 133.44, 136.23
(12 arom. C) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 15.9 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 44.13 ppm

MS(70eV): m/e = 645, 646, 647 (M^+-1 , M^+ , M^++1 ; <1 %) 560, 561, 562 (M^+ -Cyclo-hexyl; 3,15,6 %; 1:5:1.9) 275, 276 (100%, 60%; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$)

EA: $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{BP}_2$ (646.60) Ber.: C: 81.73 H: 7.01
Gef.: C: 77.19 H: 6.73

3.21.6. Bis-(Methylenphosphoran-yl)-(1.1,5.5-Tetramethyl-piperidinö)-boran 183d

Weg a: Aus 10.3 g (37.3 mMol) Methylentriphenylphosphoran 49a und 1.95 g (9.3 mMol) 1.1,5.5-Tetramethylpiperidinodichlorboran 176c in 50 ml Benzol.

Ausbeute Methyltriphenylphosphoniumchlorid 54a: 6.2 g (100 %)

Ausbeute 183d: 5.2 g (79.8 %) gelber Feststoff;

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 1.0 - 2.3 (20 aliph. H) 7.0 - 8.4 (30 arom. H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 19.93, 41.28, 52.32 (5C, Ring C) 28.02, 36.31 (4C, CH_3) 34.0 (br., d, =CH, $^2J_{\text{PC}} = 105$ Hz) 127.0 - 134.04 (12 arom.C)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 11.64, 16.0 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 45.57 ppm

MS(70eV): m/e = 700 (M^+-1 , 2 %) 701 (M^+ , 7.5 %) 702 (M^++1 , 4.4 %) 425 (701-275 ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$), 25.6 %) 559, 560, 561 (M^+-1 , M^+ , M^++1) - 141 (Piperidyl; 4, 21, 7 %) 262 (PPh_3 , 100 %)

EA: $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{BP}_2$ (701.67) Ber.: C: 80.45 H: 7.18 N: 1.99
Gef.: C: 80.48 H: 7.24 N: 1.35

3.22. 1-(1,1,5,5-Tetramethyl-piperidino-chlor-boryl)alkylidentriphenylphosphorane 184

3.22.1. Allgemeine Vorschrift

Zu einem leichten Überschuß von 1,1,5,5-Tetramethylpiperidinodichlorboran 175c in Benzol werden zwei Äquivalente Alkylidentriphenylphosphoran 49, gelöst in Benzol, langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 24h bei Raumtemperatur gerührt und das ausgefallene Phosphoniumsalz abgefrittet. Das Filtrat wird auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und dann mit 50 ml Hexan überschichtet. Man läßt die Lösung über Nacht stehen und saugt danach den ausgefallenen, gelb-braunen Feststoff ab. Anschließend wird das Ylid mehrere Stunden an der Ölpumpe getrocknet.

3.22.2. 1-(1,1,5,5-Tetramethyl-piperidino-chlor-boryl)ethylidentriphenylphosphoran 184a

Aus 6.9 g (23.8 mMol) Ethylidentriphenylphosphoran 49b und 3.5 g (1 mMol) 1,1,5,5-Tetramethylpiperidinodichlorboran 175c in 100 ml Benzol.

Ausbeute an Ethyltriphenylphosphoniumchlorid 54b: 3.9 g (100 %)

Ausbeute an 184a: 5.3 g (93.4 %) gelb-brauner Feststoff

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 1.0 - 3.0 (br., 21 aliph. H) 6.9 - 8.6 (br., 15 arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 28.57 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = + 40.87 ppm

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ = 52.05, 41.62, 19.35 (5C, Ring C) 34.18, 27.75 (4C, CH_3) 19.61 (d, $=\text{C}-\text{CH}_3$, J_{PC} = 14.5 Hz) 127.46, 128.43, 131.04, 131.13, 131.37, 134.08, 134.44 (6 arom. C) ppm

MS(70 eV): m/e = 475 (M^+ , 19 %) 474 (M^+-1 , 7 %) 476 (M^++1 , 7 %)
 477 (M^++2 , 7 %);
 460 ($M^+-15(CH_3)$, 30 %) 459, 461, 462 (1,10,10 %)
 440 ($M^+-35(Cl)$, 77 %) 439, 441 (19, 25 %) 290 (100 %, $Ph_3=CHCH_3$)

3.22.3. 1-(1.1,5.5-Tetramethyl-piperidino-chlor-boryl)propylidetri-phenylphosphoran 184b

Aus 3.6 g (11.8 mMol) Propylidetriphenylphosphoran 49c in 30 ml Benzol und 1.8 g (6.2 mMol) 1.1,5.5-Tetramethylpiperidinodichlorboran 175c in 20 ml Benzol.

Ausbeute: 2.6 g (85.5 %) gelb-brauner Feststoff

1H -NMR(C_6D_6): δ = 1.1 (s, 3H, CH_3) 0.9-2.1 (18 aliph. H) 2.23 (mc, 2H, $\underline{CH_2}-CH_3$) 7.2-8.2 (15 arom. H) ppm

^{13}C -NMR(C_6D_6): δ = 52.02, 41.25, 19.44 (5C, Ring C) 34.58, 29.00 (4C, CH_3) 19.14 (1C, $CH_2-\underline{CH_3}$) 25.37 (d, $\underline{CH_2}-CH_3$, J_{PC} = 8.4 Hz) 127.98 - 134.62 (6 arom. C) ppm

^{31}P -NMR(C_6D_6): δ = + 27.59 ppm

^{11}B -NMR(C_6D_6): δ = + 40.29 ppm

MS(70 eV): m/e = 488 (M^+-1 , 5 %) 489 (M^+ , 16 %) 490 (M^++1 , 6.5 %)
 491 (M^++2 , 6 %); 474 ($M^+-15(CH_3)$, 20 %) 473, 475,
 476 (3, 6, 6, %) 454 ($M^+-35(Cl)$, 75 %) 453, 455 (21,
 24.5 %) 304 (78 %, $Ph_3P-CH-C_2H_5$) 262 (Ph_3P , 100 %)

3.23. Synthese der Alyklidentriphenylphosphoranborane 193

Zu einer Lösung des Alyklidentriphenylphosphorans 49 in ca. 100 ml THF oder Ether wird die äquivalente Menge eines Boran-Dimethylsulfid-Komplex in Ether langsam zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Anschließend wird er mehrere Stunden im Vakuum an der Ölpumpe getrocknet.

3.23.1. Ethylidentriphenylphosphoranboran 193a

Aus 11.5 g (39.7 mMol) Ethylidentriphenylphosphoran 49b und 4 ml $\text{BH}_3 \text{SMe}_2$ (10 M Flüssigkeit) in 50 ml bzw. 30 ml Ether.

Ausbeute: 10.7 g (89%); Schmp.: 170°C; Lit.^{20 d)}: 171-172°C

3.23.2. Propylidentriphenylphosphoranboran 193b

Aus 15.3 g (50.3 mMol) Propylidentriphenylphosphoran 49c und 5 ml $\text{BH}_3 \text{SMe}_2$ in 60 ml bzw. 30 ml Ether.

Ausbeute: 15.0 g (94%); Schmp.: 154-156°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.9-3.0 (mc, 6H, C-H) 7.5-8.2 (mc, 15 arom.H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 34.05 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = - 28.9 ppm (q, J_{BH} = 81 Hz)

IR(KBr): 2250 cm^{-1} (BH)

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BP}$ (318.20) Ber.: C: 79.27 H: 7.60

Gef.: C: 78.94 H: 7.58

3.23.3. Pentylidentriphenylphosphoranboran 193c

Aus 13 g (39.2 mMol) Pentylidentriphenylphosphoran und 4 ml $\text{BH}_3 \text{SMe}_2$ in 40 ml bzw. 70 ml Ether.

Ausbeute: 10.8 g (80%); Schmp.: 125°C; Lit.^{23b)}: 126°C

3.24. Synthese von 1-(Trimethylsilyl)alkylidentriphenylphosphoran-
boranen 203

Zur angegebenen Menge 1-(Trimethylsilyl)alkylidentriphenylphosphoran in 80 ml THF wird die äquivalente Menge Boran-Dimethylsulfid-Komplex, gelöst in 20 ml THF, langsam zugetropft. Die Lösung wird 6-7h gerührt, bis sie nur noch ein blaßgelbe Farbe besitzt. Anschließend wird das THF am Rotationsverdampfer entfernt, der verbleibende weiße, oft etwas schmierige Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und anschließend vorsichtig mit ca. 60 ml Hexan versetzt. Der ausfallende, weiße Feststoff wird ohne Stickstoffschutz abgesaugt und an der Ölpumpe getrocknet.

3.24.1. 1-(Trimethylsilyl)methylentriphenylphosphoranboran 203a

Aus 3.2 g (9.2 mMol) 1-(Trimethylsilyl)methylentriphenylphosphoran in 50 ml THF und 1 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (10 M Flüssigkeit) in 20 ml THF.

Ausbeute: 3.1 g (94%) Schmp.: 120-122°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 7.4-8.2 (mc, arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 32.15 ppm

IR(KBr): 2260 cm^{-1} (BH)

MS(70eV): m/e = 362 (M^+ , 20%) 359 ($\text{M}^+ - 3$, 100%) 348 ($\text{M}^+ - 48(\text{BH}_3)$, 30%)
262 (PPh_3 , 19%)

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{PSiB}$ (362.33) Ber.: C: 72.92 H: 7.78

Gef.: C: 72.37 H: 7.69

3.24.2. 1-(Trimethylsilyl)ethylidentriphenylphosphoranboran 203b

Aus 10.9 g (31 mMol) 1-(Trimethylsilyl)ethylidentriphenylphosphoran in 60 ml THF und 3.1 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ in 20 ml THF.

Ausbeute: 11.4 g (98%) Schmp.: 165-168°C

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.1 (s, 9H, SiMe_3) 2.85 (d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 20$ Hz)
7.5-8.7 (mc, 15 arom. H) ppm

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = + 38.82$ ppm

^{11}B -NMR(CDCl_3): $\delta = - 22.5$ ppm

IR(KBr): 2220, 2200 (BH) cm^{-1}

MS(70eV): $m/e = 376$ (M^+ , 9%) 375 (M^+-1 , 7%) 374 (M^+-2 , 9%)
 362 ($\text{M}^+-14(\text{BH}_3)$, 19%) 262 (PPh_3 , 100%)

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BSiP}$ (376.34) Ber.: C: 73.40 H: 8.02
Gef.: C: 72.96 H: 7.87

3.25. Desilylierung von 1-(Trimethylsilyl)ethylidentriphenylphosphoranboran 203b

Zu einer Lösung von 1.5 g (4 mMol) 1-(Trimethylsilyl)ethylidentriphenylphosphoranboran in 30 ml THF fügt man 4 ml einer 1 M Lösung von Tetra-butylammoniumfluorid in THF und rührt die Lösung über Nacht 12 h. Den ausgefallenen Niederschlag saugt man ohne Stickstoffschutz ab und trocknet in der Ölpumpe.

Ausbeute: 1.1 g (90.4%) Ethylidentriphenylphosphoranboran 193b

Schmp.: 171°C ; Lit. ^{20d}): $171-172^\circ\text{C}$;

3.26. Propylidentriphenylphosphoranmonobromboran 202

3.4 g (11.2. mMol) Propylidentriphenylphosphoran 49c werden in 40 ml Ether gelöst. Dazu tropft man 1.30 ml Monobromboran-Dimethylsulfid-Komplex (10 M Flüssigkeit) gelöst in 20 ml Ether. Nach dem Zutropfen rührt man die Suspension 12 h, saugt den ausgefallenen Feststoff unter Stickstoff ab, wäscht 2x mit je 5 ml Ether nach und trocknet den Feststoff im Vakuum.

Die Substanz fällt nur zu ca. 90% rein an und ist mit Propyltriphenylphosphoniumbromid und anderen salzartigen Verbindungen verunreinigt, die durch Umkristallisation nicht entfernbare sind. Deshalb wurde kein Schmelzpunkt und keine Elementaranalyse angefertigt, sondern nur die spektroskopischen Daten bestimmt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 0.6-3.0 (br., aliph. H) 7.3-8.2 (mc, arom. H) ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = + 33.2 ppm

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = - 10.9 ppm

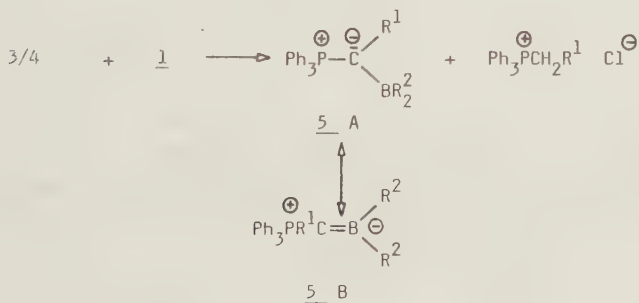
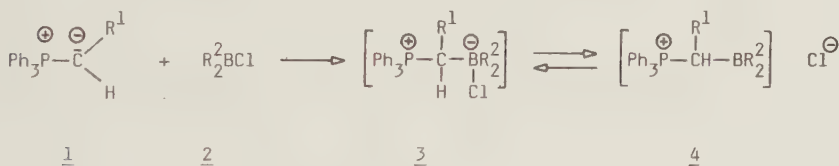
IR(KBr): 2330, 2400 cm^{-1}

MS(70 eV): m/e = 315 (100%, $\text{M}^+ - \text{HBr}$), 393, 395 (28, 30%,)

4. Zusammenfassung

Während Phosphoniumylide mit Elementen der 4.- 7. Hauptgruppe als Substituenten am ylidischen Kohlenstoff in großer Zahl bekannt sind, existieren von Phosphoniumyliden mit Elementen der 1.-3. Hauptgruppe im Periodensystem nur wenige Beispiele. Ab initio Rechnungen zufolge üben solche Substituenten einen stabilisierenden Einfluß auf das carbanionische Zentrum der Ylide aus und müßten daher zu den stabilisierten Phosphoniumyliden gerechnet werden. Von Yliden mit dem ersten Element der 3. Hauptgruppe Bor waren bisher nur zwei Vertreter bekannt.

Durch Umylidierungsreaktion zwischen Alkylidentriphenylphosphoranen und Dialkylhalogenboranen 2 konnte ein Syntheseweg gefunden werden, der einen generellen Zugang zur Klasse der borsubstituierten Phosphorylide 5, den 1-Dialkylborylalkylidentriphenylphosphoranen, ermöglicht.

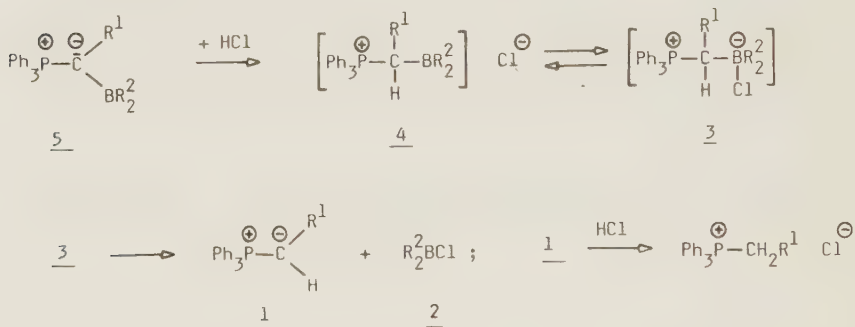


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{c-C}_5\text{H}_9, \text{Cyclopentyl}$
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{Cyclohexyl}$

Der stabilisierende Einfluß der Borylgruppe auf das carbanionische Zentrum im Ylid 5 gemäß der Resonanzformel 5B wird durch ^{31}P - und ^{11}B -NMR Untersuchungen bewiesen.

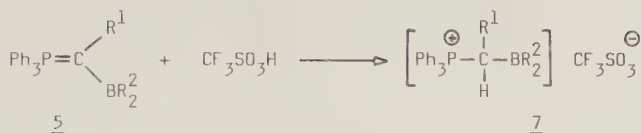
Durch Vergleich der ^{11}B -NMR Daten der Ylide 5 mit den ^{11}B -NMR Daten von Borverbindungen mit einer oder teilweiser Bor-Kohlenstoff Doppelbindung wird gezeigt, daß in den Phosphoranen 5 ein erheblicher B-C Doppelbindungsanteil vorliegt.

Durch Umsetzung der Phosphorane 5 mit Chlorwasserstoff erfolgt die Umkehr der Bildungsreaktion zum Dialkylchlorboran 2 und dem Phosphoran 1, das zum Phosphoniumsalz weiterreagiert.



Bei Raumtemperatur sind die Zwischenstufen 3 und 4 instabil und können nicht isoliert werden. Bei tiefer Temperatur ist die Zwischenstufe stabil und läßt sich im ^{31}P -NMR nachweisen. Dabei sprechen die gefundenen Daten dafür, daß der at-onium-Komplex 3 und nicht das Phosphoniumsalz 4 vorliegt.

Wählt man Trifluormethansulfonsäure als eine Säure mit einem nicht nucleophilen Anion, ist auch die Zwischenstufe 4 in Form der Dialkylborylalkyltriphenylphosphonium-trifluormethansulfonate 7 isolierbar.

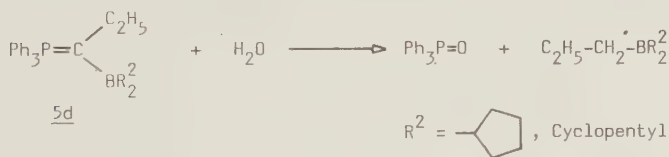


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}^2 = \text{c-C}_5\text{H}_9$

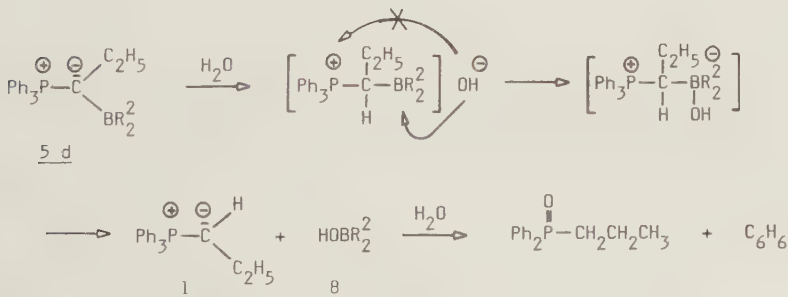
$\text{R}^1 = \text{CH}_3; \text{R}^2 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$

Mit aromatischen Resten R^1 tritt wieder Zerfall in das Ylid und das Boran ein.

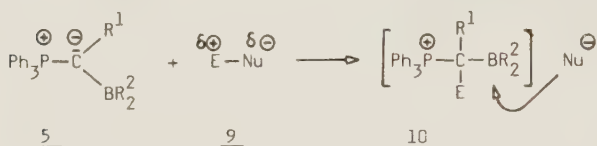
Die Umsetzung von 5d mit Wasser führt unter Hydrolyse nicht zu Triphenylphosphanoxid und einem Trialkylboran, wie es für stabilisierte Ylide zu erwarten gewesen wäre,



sondern wieder zur Spaltung von 5d in das Ylid 1 und das Hydroxydialkylboran 8.

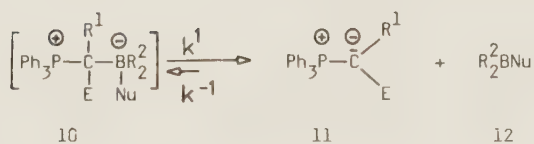


Ausgehend von den Reaktionen von 5 mit HCl und Wasser zeichnete sich für die Phosphorane 5 folgendes Reaktionsmuster ab: Mit polaren oder leicht polarisierbaren Verbindungen E-Nu 9 (E = Elektrophil, Nu = Nucleophil) reagiert 5 durch Addition des Elektrophils an das carbanionische C-Atom und gleichzeitig des Nucleophils an das Bor zum at-onium-Komplex 10. Dieser ist instabil und zerfällt bei Temperaturen über 0°C in das ihm zugrunde liegende Ylid und das entsprechende Boran 12.



E = Elektrophil

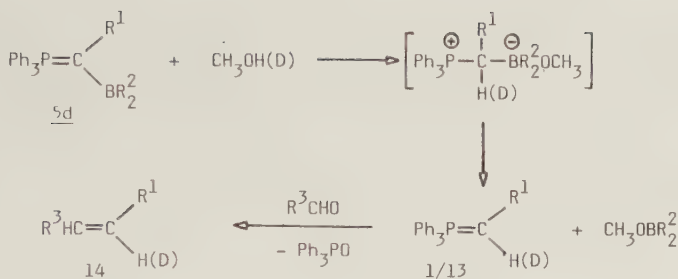
Nu = Nucleophil



Die Gültigkeit dieses Reaktionsmusters wurde durch weitere Umsetzungen mit polaren bzw. leicht polarisierbaren Reagentien bestätigt.

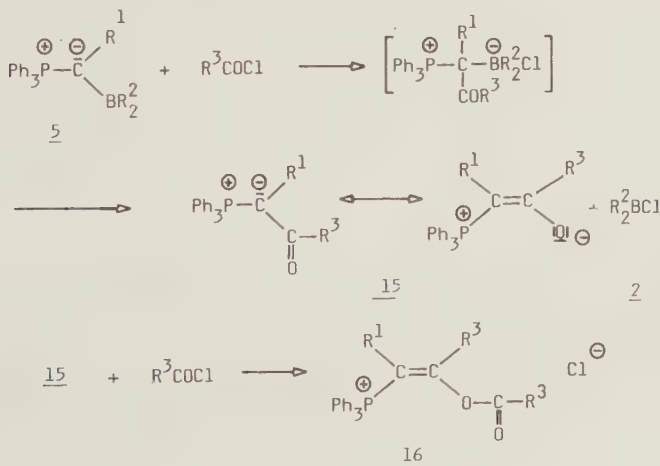
E-Nu = H-OCH₃, RCO-Cl, R-Br, Br-Br

Mit Methanol oder Deuteriomethanol (CH₃OD) tritt Deborylierung zu den Yliden 1 bzw. 13 ein, die an Stelle des Borylrests in 5 Wasserstoff bzw. Deuterium tragen.

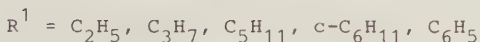
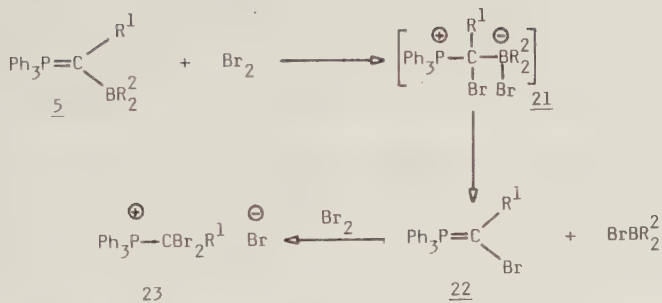


Die Ylide werden durch anschließende Wittig-Reaktion in Olefine bzw. deuterierte Olefine 14 überführt.

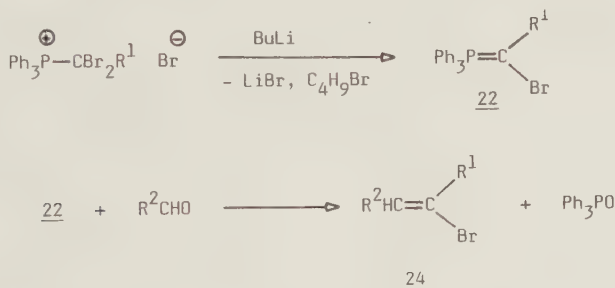
Die Reaktion von 5 mit Säurechloriden führt zunächst zu Acyl-yliden 15 und Halogenboranen 2. Da die Reaktion der Carbonylverbindung mit 5 jedoch sehr langsam verläuft, reagieren die entstandenen Acyllylide 15 mit noch unangereichertem Säurechlorid zu den Acyloxy-vinylphosphoniumsalzen 16 weiter.



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{Cyclopentyl}$



Durch Dehalogenierung mit Butyllithium zum 1-Bromalkylidentriphenylphosphoran 22 und nachfolgende Wittig-Olefinierung entstehen Alkenylbromide 24.

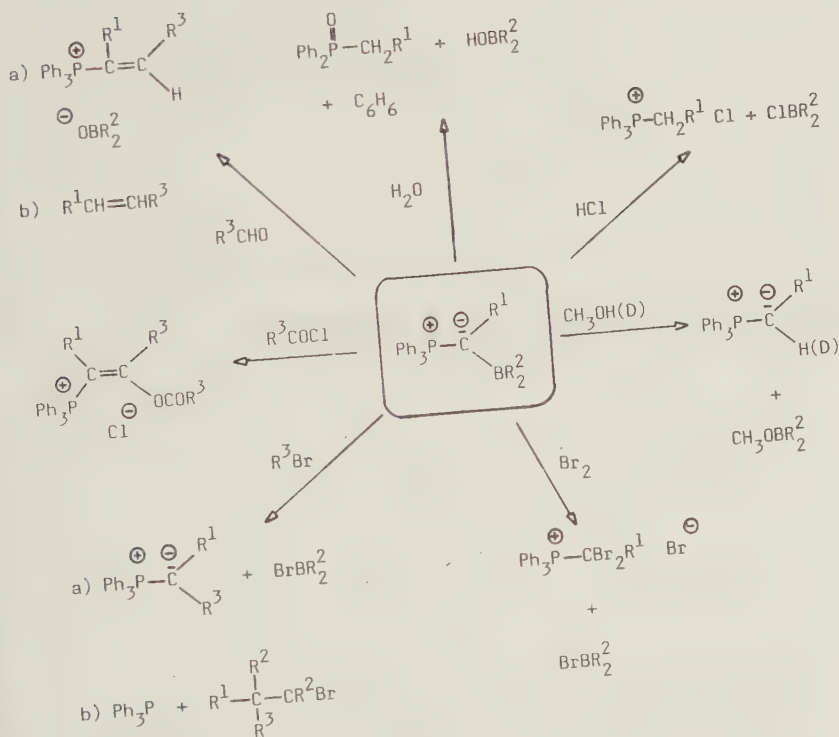


Bei der Reaktion der Phosphorane 5 mit Aldehyden ergeben sich zunächst zwei mögliche Reaktionswege:

- Wittig-Olefinierung
- eine der Peterson-Olefinierung analoge Reaktion ("Bor-Wittig-Reaktion")

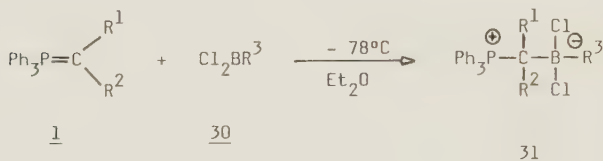
Ein Beweis für einen Verlauf der Umsetzung nach Weg b wurde darin gefunden, daß ein Vinylphosphoniumsalz 27 bei der Reaktion ent-

Gesamtübersicht über die durchgeführten Umsetzungen mit 5:

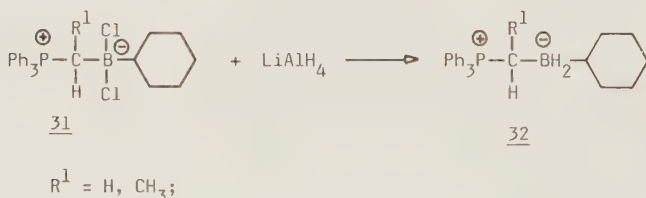


Nachdem die Addukte aus Alkylidentriphenylphosphoranen 1 und Dialkylhalogenboranen sehr instabile Verbindungen darstellten, wurde untersucht, ob Dihalogenborane 30 stabile at-onium-Komplexe mit den Phosphoranen 1 bilden. Die Darstellung der Addukte gelingt,

wenn man bei tiefer Temperatur das Ylid zu einer Lösung des Halogenborans in Ether gelöst zutropft und so das Ylid stets im Unterschuß hält, um Nebenreaktionen wie Umylidierung zu vermeiden.

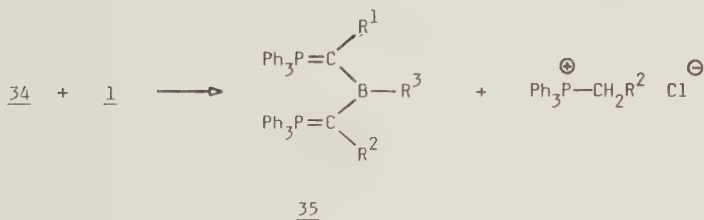
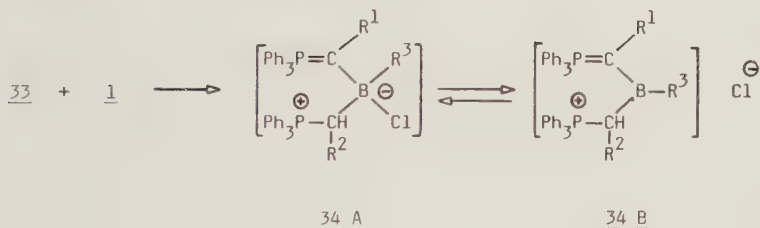
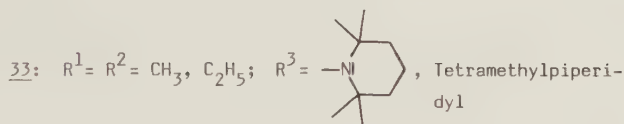
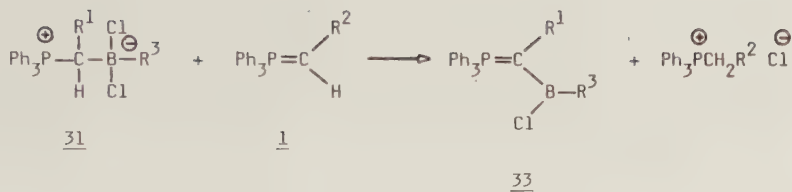


Die Reduktion der Addukte 31 ergibt Triphenylphosphoranmonoalkylborane 32.

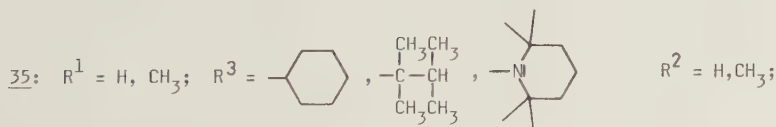
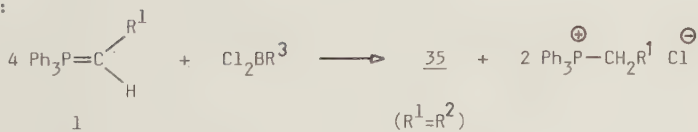


Ein geeigneter Weg, durch zweimalige Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Betainen 31 zu kumulierten, borhaltigen Phosphoranen zu gelangen, konnte nicht gefunden werden.

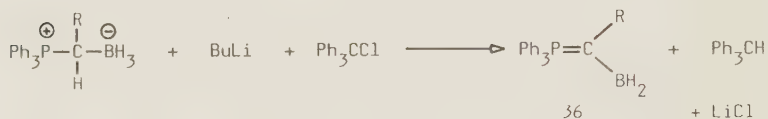
Stattdessen entsteht aus den Addukten 31 mit Alkylidentriphenylphosphoranen als Basen durch aufeinanderfolgende Umylidierungsreaktionen die neue Substanzklasse der Bis(alkylidentriphenylphosphoran-yl)-monoalkyl(amino)-borane 35. Diese Verbindungen werden auch direkt aus den Yliden 1 und Dihalogenalkyl(amino)-boranen erhalten. Das Zwischenprodukt 33 der Reaktion von 31 und 1 zu 35 wurde durch geeignete Wahl der Substituenten am Bor isoliert.



oder:



Die Reaktion von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit n-Butyllithium und Triphenylchlormethan führt zu einem Produkt, dessen Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Die Vermutung aufgrund des Massenspektrums, es handle sich um ein Boranylalkylidentriphenylphosphoran 36 konnte durch andere spektroskopische Daten nicht bestätigt werden.



Hiernach handelt es sich um eine Verbindung mit mehreren, mindestens jedoch zwei Boranylgruppen, wobei die eine ein BH_2 -Rest und die andere eine BH_3 -Gruppe sein muß. Durch die extreme Unlöslichkeit der unbekannten Verbindung in allen organischen Solventien konnten zur weiteren Strukturaufklärung notwendige, aussagekräftige Kernresonanzspektren nicht erhalten werden. Die Löslichkeit der unbekannten Verbindung in heißem Chlorbenzol ist mit einer Zersetzung und dem Verlust der ursprünglichen Struktur verbunden, so daß auch in diesem Solvens keine zuverlässigen Aussagen erhalten werden konnten.

Durch Untersuchung der Einzelreaktionen von Alkylidentriphenylphosphoranboranen mit n-Butyllithium und Triphenylchlormethan wurde versucht, der Struktur der unbekannten Verbindung näher zu kommen. Es gelang jedoch auch über die Untersuchungen dieser Reaktionen nicht, zu einer Aufklärung der Struktur zu kommen.

5. Literaturverzeichnis

- 1) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).
- 2) H.J. Bestmann und R. Zimmermann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/E1, S. 616, Thieme, Stuttgart 1982.
- 3) a) H.C. Brown in Boranes in Organic Chemistry, Cornell University New York, 1972;
b) H.C. Brown in Organic Synthesis via Boranes, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1975;
c) H.C. Brown, Angew. Chem. 92, 675 (1980).
- 4) R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt, Angew. Chem. 96, 810 (1983).
- 5) D.S. Matteseon und D. Majundar, Organometallics 2, 230 (1983).
- 6) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965).
- 7) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 588 (1962).
- 8) a) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949);
b) H.J. Bestmann und H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962).
- 9) H.J. Bestmann und H. Schulz, Tetrahedron Lett. Nr. 4, 5.
- 10) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- 11) H. Schmidbaur, Angew. Chem. 95, 980 (1983).
- 12) a) H.J. Bestmann, A.J. Kos, K. Witzgall und P.v.R. Schleyer, Chem. Ber., in Vorbereitung;
b) K. Witzgall, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
- 13) E.J. Corey und J. Kang, J. Am. Chem. Soc. 104, 4724 (1982).
- 14) B. Schaub und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 1985, 1623.
- 15) A.L. Allred und E.G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).
- 16) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Ithaca, 1960.

- 17) G. Wittig, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 191 (1966).
- 18) G. Wittig, J. Am. Chem. Soc. 94, 4025 (1972).
- 19) R. Köster in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 13/3b, S. 702, Thieme, Stuttgart 1984.
- 20) a) D.R. Mathiason und N.E. Miller, Inorg. Chem. 7, 709 (1968);
b) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, Chem. Ber. 113, 1480 (1980);
c) H.J. Bestmann, K. Sühs und T. Röder, Angew. Chem. 93, 1098 (1981);
d) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 367 (1961).
- 21) J.H. Morris und P.C. Choi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 10, 2119 (1984).
- 22) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 80, 3480 (1958).
- 23) a) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 367 (1961);
b) G. Günther, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- 24) R. Köster und G. Seidel, Mülheim a.d. Ruhr, unveröffentlicht 1978.
- 25) D. Seyferth und S.O. Grimm, J. Am. Chem. Soc. 83, 1613 (1961).
- 26) a) loc. cit. 19), S. 713.
b) R. Köster und B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 89, 2782 (1967).
- 27) R. Köster, D. Simic und M.A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- 28) D.R. Mathiason und N.E. Miller, J. Am. Chem. Soc. 7, 709 (1968).
- 29) H. Klusik und A. Berndt, Angew. Chem. 95, 895 (1983).
- 30) T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel und P.v.R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4, 204 (1983).
- 31) a) M. Schlosser und M. Zimmermann, Synthesis 75 (1964);
b) F.E. Herkas und O.J. Barton, J. Org. Chem. 32, 1311 (1967).
- 32) Die Tabelle und die Abbildung wurden der Diplomarbeit K. Witzgall entnommen; loc. cit. 12b, S. 57.

- 33) a) P.J. Wheatly, J. Chem. Soc. London, 5785 (1965);
b) S.S. Stephens, J. Chem. Soc. London, 5640, 5658 (1965);
c) A.J. Speziale und K.W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 87, 5603 (1965).
- 34) H.C. Brown und P.A. Tierney, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 51 (1959).
- 35) G. Zweifel, J. Organomet. Chem. 9, 215 (1967).
- 36) H.C. Brown und N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc. 94, 2112 (1972).
- 37) H.C. Brown und N. Ravindran, Inorg. Chem. 16, 2938 (1977).
- 38) K. Kinberger und W. Siebert, Z. Naturforsch. B. 30, 55 (1975).
- 39) H.C. Brown und N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc. 98, 1785 (1976).
- 40) H.C. Brown, N. Ravindran und S. Kulkarni, J. Org. Chem. 44, 2417 (1979).
- 41) H.C. Brown und N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc. 98, 1798 (1976).
- 42) H.C. Brown, N. Ravindran und S. Kulkarni, J. Org. Chem. 45, 384 (1980).
- 43) H.J. Bestmann und T. Arenz, Angew. Chem. 96, 363 (1984).
- 44) D. Seyferth und G. Sing, J. Am. Chem. Soc. 87, 4156 (1965).
- 45) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967).
- 46) H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. 105, 1084 (1972).
- 47) a) T.A. Albright, M.D. Gordon, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 98, 6249 (1976);
b) T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 2942 (1975);
c) T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 940 (1975).
- 48) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Bd. 14, P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 49) B. Glaser und H. Nöth, Angew. Chem. 97, 424 (1985).
- 50) C. Pues und A. Berndt, Angew. Chem. 96, 306 (1984).

- 51) R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt, Angew. Chem. 96, 369 (1984).
- 52) loc. cit. 18) Bd. 13/3c, S. 428.
- 53) K. Ithoh, H. Hayashi, M. Fukui und Y. Ishi, J. Organomet. Chem. 78, 339 (1974).
- 54) H.J. Bestmann und J.P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 89, 3936 (1967).
- 55) loc. cit. 18) 13/3c, S. 405.
- 56) M.L. Martin, G.J. Martin und J.J. Delpuech, Practical NMR Spektroskopie, Heyden, London, 1980.
- 57) J.H. Beynon, R.A. Saunders und A.E. Williams, "The Mass Spektren of Organic Molecules", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968, S. 398.
- 58) a) H.C. Brown und B.A. Carlson, J. Org. Chem. 38, 2422 (1973);
b) B.A. Carlson und H.C. Brown, Synthesis 1973, 776.
- 59) B.A. Carlson und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95, 6876 (1973).
- 60) B.A. Carlson, J.J. Katz und H.C. Brown, J. Organomet. Chem. 67, 39 (1974).
- 61) loc. cit. 3b), S. 134.
- 62) Thomas Arenz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 1982, S. 48.
- 63) Andreas Bomhard, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 1979.
- 64) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965).
- 65) A.W. Johnson in Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966, S. 88.
- 66) J.R. Johnson, H.R. Snyder, M.G. Van Campen Jr., J. Am. Chem. Soc. 60, 115 (1938).
- 67) D.D. Coffmann und C.S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 51, 3496 (1929).
- 68) H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, Chem. Ber. 106, 1238 (1973).

- 69) a) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975);
b) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968);
c) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).
- 70) J.G. Atkinson, M.H. Fisher, D. Horley, A.T. Morse,
R.S. Stuart und E. Synnes, Can. J. Chem. 43, 1614 (1965).
- 71) a) M. Schlosser, Chem. Ber. 97, 3219 (1964);
b) H. Heimgartner, H.J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim.
Acta 55, 1385 (1972).
- 72) a) M. Schlosser und K.F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708,
20 (1967); M. Schlosser, Angew. Chem. 80, 637 (1968);
b) M. Schlosser und K.F. Christmann, Synthesis 1969, 38;
c) M. Schlosser, K.F. Christmann, A. Piskala und D. Coffinet,
Synthesis 1971, 29.
- 73) Badische Anilin und Soda Fabrik AG (Erf. M. Schlosser und
K.F. Christmann) D.B.P. 1279678 (10. Okt. 1968) Chem. Abstr.
70, 37429t (1969).
- 74) M. Schlosser in Topics in Stereochemistry (E.L. Eliel und
N.L. Allinger) Bd. 5, S. 24, Wiley Interscience, New York
1970.
- 75) M. Schlosser und K.F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708,
1 (1967).
- 76) R.J. Anderson und C.A. Hendrik, J. Am. Chem. Soc. 97, 4327
(1975).
- 77) a) H.J. Bestmann, Pure Appl. Chem. 51, 515 (1979);
b) H.J. Bestmann, Pure Appl. Chem. 52, 771 (1980).
- 78) Andreas Bomhard, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
1982, S. 92.
- 79) S.T. Gough und S. Trippett, J. Chem. Soc. 2333 (1962).
- 80) P.A. Chopard, R.J.G. Searle und F.H. Devitt, J. Org. Chem.
30, 1015 (1965).
- 81) loc. cit. 63, S. 45.
- 82) F.A. Cotton und G. Wilkinson in Anorganische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, Deerfiel Beach (Florida),
Basel, 1980, S. 226.

- 83) H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).
- 84) H.J. Bestmann, F. Seng und H. Schulz, Chem. Ber. 96, 465 (1963).
- 85) Eine Übersicht und weiterführende Literatur findet sich in: P.I. Paetzold und H. Grundke, Synthesis 1973, 635.
- 86) J.J. Tufariello und L.T.C. Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 4757 (1966).
- 87) J.J. Tufariello, P. Wojtkowski und L.T.C. Lee, Chem. Comm. 1967, 505.
- 88) J.J. Tufariello, L.T.C. Lee und P. Wojtkowski, J. Am. Chem. Soc. 89, 6084 (1967).
- 89) a) W.K. Musker und R.R. Stevens, Inorg. Chem. 8, 225 (1969);
b) W.K. Musker und R.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1967, 955.
- 90) R. Köster und R. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 89, 2782 (1967).
- 91) S. Grimm, W. Mc.Farlane, E. Davidoff und J. Marts, J. Phys. Chem. 70, 581 (1966).
- 92) H.J. Bestmann, unveröffentl. Ergebnisse.
- 93) a) loc. cit. 2), S. 637 und dort zitierte Literatur;
b) G. Märkl, Chem. Ber. 95, 3003 (1962);
c) H.J. Bestmann und R. Armsen, Synthesis 1970, 590.
- 94) R.H. Smithers, J. Org. Chem. 43, 2833 (1978).
- 95) F. Ramirez, N.B. Desai und N. Mc. Kelvie, J. Am. Chem. Soc. 84, 1745 (1962).
- 96) S.O. Grim, W. Mc. Farlane, E.F. Davidoff und T.J. Marks, J. Phys. Chem. 70, 581 (1966).
- 97) S.O. Grim, W. Mc. Farlane und T.J. Marks, Chem. Com. 1967, 1197.
- 98) loc, cit. 78), S. 78.
- 99) B.M. Trost, Acc. Chem. Res. 3, 120 (1970).
- 100) a) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischl, Chem. Ber. 99, 689 (1966);

- 100) b) G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962);
c) D. Seyferth, S.O. Grim und T.O. Read, J. Am. Chem. Soc. 83, 1617 (1961).
- 101) D. Seyferth, J.K. Heeren, G. Singh, S.O. Grim und W.B. Hughes, J. Organomet. Chem. 5, 267 (1966).
- 102) D. Seyferth, J.K. Heeren und S.O. Grim, J. Org. Chem. 26, 4783 (1961).
- 103) E.J. Corey, J.I. Shulman und H. Yamamoto, Tetrahedron Lett. 1970, 447.
- 104) a) D.J. Faulkner, Synthesis 1971, 175;
b) R.B. Bates und D.M. Gale, J. Am. Chem. Soc. 82, 5749 (1960);
c) S. Mageswaran und M.U.S. Sultanbawa, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 884.
- 105) G.S. Reddy und J.H. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 83, 2045 (1961).
b) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969).
- 106) F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1517 (1976).
- 107) J.S. Cochrane und J.R. Hanson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 361.
- 108) M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini und H.B. Tuong, Chimia 29, 341 (1975).
- 109) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 110) H.J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962).
- 111) D.W. Allen und H. Ward, Tetrahedron Lett. 1979, 2707.
- 112) D.W. Allen und H. Ward, Z. Naturforsch. 35B, 754 (1980).
- 113) loc. cit. 74), S. 13.
- 114) E. Vedejs und K.A.J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973).
- 115) a) H.J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlauff, Angew. Chem. 91, 945 (1979); engl. 18, 879;

- 115) b) H.J. Bestmann und W. Downey, Erlangen, unveröffentlicht 1978;
c) E. Vedejs, G.P. Meier und K.A.J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 103, 2823 (1981).
- 116) A. Pelter, B. Singaram und J.W. Wilson, Tetrahedron Lett. 1983, 635.
- 117) M.V. Garach, A. Pelter, B. Singaram und J.W. Wilson, Tetrahedron Lett. 1983. 637.
- 118) a) D.J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968);
b) T.H. Chan, E. Chang und E. Vinoku, Tetrahedron Lett. 1970, 1137;
c) T.H. Chan, Acc. Chem. Res. 10, 442 (1977).
- 119) loc. cit. 78), S. 95.
- 120) loc. cit. 78), S. 104.
- 121) G. Zweifel, M. Arzouminan und C.C. Whitney, J. Am. Chem. Soc. 89, 3652 (1967).
- 122) a) H.C. Brown und K. Murray, J. Am. Chem. Soc. 81, 4208 (1959);
b) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 81, 1512 (1959);
c) G. Zweifel und N.L. Polston, J. Am. Chem. Soc. 92, 4068 (1970);
d) loc. cit. 3b), S. 315.
- 123) loc. cit. 23b), S. 53, 56.
- 124) H.J. Bestmann und G. Schmid, Chem. Ber. 113, 3369 (1980).
- 125) H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 103, 97 (1970).
- 126) Kurt Sühs, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1981, S. 78.
- 127) Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
Das Molekül wird auf einem Target mit Schwerionen aus einer Californiumquelle beschossen und dadurch sanft ionisiert. Über ein Flugzeit-Massenspektrometer werden die Massen der erzeugten Ionen bestimmt.
- 128) W. Biffar, H. Nöth und D. Sedlak, Organometallics 2, 579 (1983).

- 129) a) B. Singaram, T.E. Cole und H.C. Brown, Organometallics 3, 774 (1984);
b) H.C. Brown, B. Singaram und P.C. Mathew, J. Org. Chem. 46, 4541 (1981).
- 130) a) B. Singaram, T.E. Cole und H.C. Brown, Organometallics 3, 1520 (1984);
b) J.L. Hubbard und G.W. Kramer, J. Organomet. Chem. 156, 81 (1978);
c) H.C. Brown, B. Singaram und P.C. Mathew, J. Org. Chem. 46, 2712 (1981).
- 131) H.J. Bestmann und A. Bomhard, Angew. Chem. 94, 562 (1982).
- 132) P. Arthur, R. Annino und P. Donahoo, Anal. Chem. 29, 1852 (1957).
- 133) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
- 134) L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 1318 (1954).
- 135) C.F. Hauser, T.W. Brooks, M.L. Miles, M.A. Raymond und G.B. Buttner, J. Org. Chem. 28, 372 (1963).
- 136) G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 18, 1023 (1962).
- 137) U.H.M. Fagerlund und D.R. Idler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6473 (1957).
- 138) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
- 139) H.C. Brown, N. Ravindran und S.U. Kulkarni, J. Org. Chem. 44, 2417 (1979).
- 140) K. Niedenzu, Organometallic Chem. Rev. 1, 305 (1966).
- 141) S.O. Grim, W.Mc. Farlane und T.J. Marks, Chem. Com. 1967, 1191.
- 142) loc. cit. 62), S. 82.
- 143) J.v. Braun, Chem. Ber. 67, 218 (1934).
- 144) S. Tripett, J. Chem. Soc., 1961, 2813.
- 145) P. Hoering und K.P. Gräler, Chem. Ber. 42, 1206 (1908).

- 146) C. Funk und St. v. Kostanecki, Chem. Ber. 38, 939 (1905).
- 147) G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron 18, 1023 (1962).
- 148) G. Märkl, Chem. Ber. 95, 3003 (1962).
- 149) A. Klages und S. Heilmann, Chem. Ber. 37, 1447 (1904).
- 150) H.C. Brown und J.A. Sikorski, Organometallics 1, 28 (1982).
- 151) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturf. 38b, 1460 (1983).
- 152) Ig. Farbenind. D.R.P. 544388; Chem. Abstr. 26, S.2466⁹ (1932).

Lebenslauf

Thomas Arenz

Geboren:	17.07.1956 in Haßfurt
Eltern:	Helmut Arenz, Dipl. Ing. agr. (FH) Erna Arenz, geb. Schlegel
Grundschule:	1962-1963 in Haßfurt 1963-1966 in Forchheim-Reuth
Gymnasium:	1966-1975 in Forchheim
Abitur:	Juni 1975
Wehrdienst:	Juli 1975 - Oktober 1976
Studienbeginn:	November 1976
Diplomchemiker- vorprüfung:	Januar 1979
Diplomchemiker- hauptprüfung:	Juli 1981
Diplomarbeit:	September 1981 - August 1982 bei Prof. Dr. H.-J. Bestmann
Dissertation:	September 1982 - August 1985 bei Prof. Dr. H.-J. Bestmann

